

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS - CTG
Programa de pós-graduação em Engenharia Química

Nº 189

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Espectroscopia no infravermelho
próximo associada à modelagem
empírica multivariada para previsão da
resistência a tração do poli(tereftalato de
etileno)-PET reciclado**

Magno Felipe Holanda Barboza Inácio Teixeira

***Glória Maria Vinhas
Maria Fernanda Pimentel***

**Recife/PE
Fevereiro/2013**

MAGNO FELIPE HOLANDA BARBOZA INÁCIO TEIXEIRA

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO ASSOCIADA À
MODELAGEM EMPÍRICA MULTIVARIADOS PARA A PREVISÃO DA
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)-PET
RECICLADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos
Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas
Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel

Recife
2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- T266e Teixeira, Magno Felipe Holanda Barboza Inácio.
Espectroscopia no infravermelho próximo associada à modelagem empírica multivariados para a previsão da resistência a tração do poli (tereftalato de etileno)-pet reciclado / Magno Felipe Holanda Barboza Inácio Teixeira. - Recife: O Autor, 2013.
124 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.
Coorientadora: Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.
Inclui Referências e Apêndice.
1. Engenharia Química. 2. Controle de Qualidade. 3. PET reciclado. 4. Degradação por Hidrólise. 5. Propriedades Mecânicas. 6. Propriedades Térmicas. 7. Espectroscopia NIR. I. Vinhas, Glória Maria. (Orientadora). II. Pimentel, Maria Fernanda. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-140

MAGNO FELIPE HOLANDA BARBOZA INÁCIO TEIXEIRA

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO ASSOCIADA À
MODELAGEM EMPÍRICA MULTIVARIADOS PARA A PREVISÃO DA
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)-PET
RECICLADO**

Área de concentração: Processos Químicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 28 de Fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profa.Dra. Glória Maria Vinhas-DEQ/UFPE

Profa.Dra. Maria Fernanda Pimentel-DEQ/UFPE

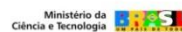
Profa.Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida-DEQ/UFPE

Profa.Dra. Claudete Fernandes Pereira-DQ/UFRPE

28 de Fevereiro de 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me fornecer sua proteção, iluminação e paz em todos os momentos de minha vida. A minha família, que sempre esteve ao meu lado, fornecendo amor e carinho, aos quais não posso expressar minha gratidão. As minhas orientadoras Glória Maria Vinhas e Maria Fernanda Pimentel pelo encorajamento e entusiasmo que sempre me ofereceram. A Lindinaura Barros de Oliveira, Vítor Hugo da Silva, Viviane Fonseca Caetano, Paulo Correia da Silva Neto Correia e Ana Carolina Maia por toda ajuda prestada. As professoras Yêda Medeiros Bastos de Almeida e Flávia Gonçalves Domingues Ferreira, por seus conselhos ao longo destes anos. Agradecimento especial ao meu irmão Michel Teixeira, pelo fornecimento dos diferentes lotes de PET reciclado da empresa FROMPET, os quais foram necessários para realizar este trabalho.



RESUMO

Neste trabalho é proposta uma nova metodologia que utiliza a combinação da espectrometria no infravermelho próximo (*NIR*) com métodos quimiométricos de análise multivariada para a determinação da resistência mecânica de tração na ruptura dos filmes de PET reciclado. Em paralelo foram estudadas condições para degradação do PET reciclado por hidrólise em meio ácido (ácido sulfúrico) e básico (hidróxido de sódio). Os filmes de PET reciclado utilizados neste estudo foram obtidos do processo de produção industrial da empresa de reciclagem FROMPET, situada em Prazeres-PE, preparados para fins comerciais. Utilizou-se o método dos mínimos quadrados parciais (PLS) para construção dos modelos empíricos relacionando os espectros na região do infravermelho próximo e a resistência mecânica de tração na ruptura. Para aumentar a faixa de variação da resistência mecânica dos filmes, etapa necessária para construir modelos mais robustos, foi realizada a degradação do PET reciclado por hidrólise alcalina. As condições mais apropriadas para hidrólise foram obtidos com hidróxido de sódio na concentração 5 mol.L^{-1} a 55°C . Diferentes técnicas de pré-processamento espectral foram testadas: a primeira derivada com suavização *Savitzky-Golay* e polinômio de segunda ordem, variando-se o tamanho das janelas de 7 a 15 pontos; a variação normal padrão (*SNV*); a correção multiplicativa de sinal (*MSC*) e a correção de linha de base (*Baseline*). A raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) foi de 36 N. Este valor é superior aos valores de repetitividade do método de referência (8,6 N), mas pode ser considerado satisfatório levando-se em conta que o método é não destrutivo, não invasivo, apresenta uma frequência analítica elevada e pode ser utilizado em linha de produção.

Palavras-chave: Controle de Qualidade. PET reciclado. Degradação por Hidrólise. Propriedades Mecânicas. Propriedades Térmicas. Espectroscopia *NIR*.

ABSTRACT

In this work we propose a new methodology using a combination of near infrared spectroscopy (NIR) spectroscopy with multivariate chemometric methods to determine the tensile strength at break of recycled PET films. At the same time, the conditions for recycled PET degradation by hydrolysis under acidic (sulfuric acid) and basic (sodium hydroxide) were evaluated. The recycled PET films used in this study were obtained from the production process of a recycling company, FROMPET, located in Prazeres-PE. We used the partial least squares (PLS) method for building empirical models relating the spectra in the near infrared region with the tensile strength at break. To increase the variation range of the mechanical strength of the films, degradation of the recycled PET by alkaline hydrolysis was carried out by The most suitable conditions for hydrolysis were obtained using a sodium hydroxide concentration of 5 mol.L⁻¹ at 55°C. Different techniques of spectral preprocessing were tested: the first Savitzky-Golay derivative using second-order polynomial, varying the size of the windows from 7 to 15 points; standard normal variation (SNV); multiplicative signal correction (MSC) and baseline correction (baseline). The square root of the mean error of prediction (RMSEP) obtained was 36 N. This value is higher than the values of repeatability of the reference method (8.6 N), but can be considered satisfactory, taking into account that the method is non-destructive, non-invasive, with a high frequency analysis and can be used on the production line.

Key-word: Quality Control. Recycled PET. Degradation by Hydrolysis. Mechanical Properties. Thermal Properties. *NIR* Spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1.	Estrutura Química do PET	20
Figura 2.	Fluxograma de Processo de Pré-polimerização/Policondensação do PET	23
Figura 3.	Fluxograma de Processo de Pós-condensação do PET.....	24
Figura 4.	Polimerização do PET	25
Figura 5.	Obtenção do PET por Esterificação Direta.....	25
Figura 6.	Obtenção do PET por Transesterificação	26
Figura 7.	Estrutura Semicristalina do PET.....	27
Figura 8.	Influência da Temperatura e da Forma de Resfriamento na Estrutura do PET	27
Figura 9.	Símbolo de Reciclagem do PET	28
Figura 10.	Índice de Reciclagem em 2009.....	29
Figura 11.	8º Censo: Evolução da Reciclagem de PET no Brasil.....	30
Figura 12.	Aplicações de Polímeros Reciclados para Embalagens Destinadas a Entrar em Contato com Alimentos.....	35
Figura 13.	Uso dos Polímeros Reciclados para Contato com Alimentos	36
Figura 14.	Fluxograma do Processo. (1) Moinho; (2) Ciclone; (3) Alimentação do Silo; (4) Alimentador de Força; (5) Sistema de ar; (6) Extrusora; (7) Sistema de Filtragem; (8) Tanque de Resfriamento; (9) Torre de Secagem; (10) Granulador; (11) Ciclone; (12) Removedor de Fumos.....	38
Figura 15.	Despolimerização do PET com EG	39
Figura 16.	Hidrólise do PET em H ₂ O	40
Figura 17.	Degradação do PET Catalisada por H ₂ SO ₄	41
Figura 18.	Hidrólise Alcalina do PET em Solução de NaOH.....	42
Figura 19.	Obtenção do Na ₂ PTA pela Degradação em NaOH	42
Figura 20.	Reação de Acidificação do Na ₂ PTA.....	42

Figura 21. Reação de Hidrólise Básica do PET	44
Figura 22. Espectro Eletromagnético na Região do Infravermelho	46
Figura 23. Modos Vibracionais das Moléculas no Infravermelho	48
Figura 24. Feixe Infravermelho Através de uma Amostra.....	49
Figura 25. Tensão-Deformação para Materiais Poliméricos. (A) Polímeros Frágeis; (B) Região Inicial Elástica, seguida por Escoamento e Região de Deformação Plástica; (C) Região Totalmente Elástica	52
Figura 26. Máquina Universal para Ensaio de Tração de Materiais Poliméricos.....	52
Figura 27. Cadeias do PET Submetidas ao Ensaio de Tração	54
Figura 28. Propriedades Mecânicas do PET em Função da Concentração de NaOH.....	56
Figura 29. Medidas do Módulo de Young das Amostras Provenientes de Garrafas PET em Função do Número de Reciclagens	57
Figura 30. Curva Técnica DSC do PET em Diferentes Taxas de Aquecimento. T_g – Temperatura de Transição Vítre; T_c – Temperatura de Cristalização; T_m – Temperatura de Fusão.....	58
Figura 31. (A) Espectros Originais; (B) Após MSC; (C) Após SNV	66
Figura 32. Distribuição Espacial das Duas Primeiras PC's	68
Figura 33. Representação das PC's no Plano Bidimensional	69
Figura 34. Decomposição em Varáveis Latentes das Matrizes X e Y para Modelos PLS	74
Figura 35. Fluxograma de Execução da Pesquisa.....	78
Figura 36. Filmes de PET reciclado em Bobinas	79
Figura 37. Prensa Hidráulica Manual na Degradação Térmica	79
Figura 38. Espectrofotômetro FTIR com Suporte para os Filmes de PET reciclado.....	81
Figura 39. Máquina Universal de Ensaio de Tração	82
Figura 40. Resistência Mecânica dos Filmes não Degradados	86

Figura 41. Filmes Submetidos à Degradação Térmica. (A) Antes; (B) Depois.....	87
Figura 42. Percentagem de Degradação do PET reciclado a 100°C	88
Figura 43. Percentagem de Degradação do PET reciclado a 100°C	89
Figura 44. Espectroscopia <i>NIR</i> dos filmes de PET	93
Figura 45. Resistência na Ruptura dos Filmes de PET em Diferentes Tempos de Degradação..	94
Figura 46. Diagrama de Pareto dos Defeitos	95
Figura 47. Curva Térmica DSC do Filme de PET Degradado por 9 horas.....	96
Figura 48. Curva Térmica DSC do Filme de PET Degradado por 20 horas.....	97
Figura 49. Dados Pré-processados por 1ª Derivada pelo Método <i>Savitzky-Golay</i> , Utilizando uma Janela de 13 Pontos e Polinômio de Segunda Ordem	97
Figura 50. Dados Pré-processados por SNV	99
Figura 51. Dados Pré-processados por MSC	99
Figura 52. Dados Pré-processados por Correção de Linha de Base Intervalo 9000 a 6250 .	100
Figura 53. Análise de Componentes Principais (PCA).....	101
Figura 54. Modelo de Calibração com Toda Matriz de Dados	102
Figura 55. Gráfico de Influência em Y	102
Figura 56. Gráfico de Influência em X	103
Figura 57. Modelo de Calibração de Primeira Derivada com <i>Savitzky-Golay</i> e Polinômio de Segunda Ordem com Janela de 13 Pontos.....	105
Figura 58. Coeficientes de Regressão do Modelo.....	105
Figura 59. Valores Previstos Versos Observados para o Conjunto de Previsão do Modelo Construído com os Espectros Pré-processados por Primeira Derivada com <i>Savitzky-Golay</i> e Polinômio de Segunda Ordem com Janela de 13 Pontos	106

TABELAS

Tabela 1. Nomes Comerciais do PET e seus Fabricantes.....	21
Tabela 2. Propriedades Físicas e Químicas do PET	21
Tabela 3. Requisitos Mínimos para que o PET Possa ser Reprocessado	28
Tabela 4. Rendimentos das Reações de Hidrólise.....	44
Tabela 5. Regiões Espectrais no Infravermelho	46
Tabela 6. Comparação das Propriedades Mecânicas do PET Novo e Reciclado	55
Tabela 7. Propriedades Mecânicas do PET sem Solvente e em Contato com Metanol, Etanol, Propanol e Butanol.....	56
Tabela 8. Fatores e Níveis do Planejamento Fatorial 2^3 Empregado para Avaliar a Degradação do PET.....	80
Tabela 9. Matriz do Planejamento Fatorial 2^3	90
Tabela 10. Resultados do Planejamento Experimental 2^3 no <i>Statistica</i>	91
Tabela 11. Efeitos Calculados	91
Tabela 12. Ocorrência dos Principais Defeitos	95
Tabela 13. DSC do PET Reciclado ao Longo das Degradações	97
Tabela 14. Resultados dos Modelos com os <i>Outliers</i>	103
Tabela 15. Resultados dos Modelos sem os <i>Outliers</i>	103
Tabela 16. Modelos <i>PLS</i> de Calibração.....	104
Tabela 17. Resultados de Previsão	104
Tabela 18. Degradação Obtida pela Variação de Massa dos Filmes em Meio Ácido.....	120
Tabela 19. Degradação Obtida pela Variação de Massa dos Filmes em Meio Básico.....	120
Tabela 20. Ensaio dos Filmes não Degradados	120
Tabela 21. Resistência Mecânica dos Filmes em H_2SO_4 e $NaOH$	121
Tabela 22. Sequência de Execução do Planejamento Fatorial 2^3	121

Tabela 23. Resistência Mecânica dos Filmes de PET Reciclado Sob Degradação.....	122
Tabela 24. Seleção das 57 Amostras com o Algoritmo SPXY	123

ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios de Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i>)
BHET	Bis(2-hidroxietileno)
CEG	Grupos Carboxílicos Terminais (do inglês, <i>Carboxyl End Groups</i>)
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
DMT	Dimetil Tereftalato
E	Módulo de Elasticidade de Young
EFSA	<i>European Food Safety Agency</i>
EG	Etileno Glicol (do inglês, <i>Ethylene Glycol</i>)
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FIR	Infravermelho Distante (do inglês, <i>Far Infrared</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos (do inglês, <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)
IR	Infravermelho (do inglês, <i>Infrared</i>)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JK	Algoritmo <i>Jack-Knife</i>
LDA	Análise Discriminante Linear (do inglês, <i>Linear Discriminant Analysis</i>)
MIR	Infravermelho Médio

MLR	Regressão Linear Múltipla (do inglês, <i>Multiple Linear Regression</i>)
MSC	Correção Multiplicativa de Sinal (do inglês, <i>Multiplicative Signal Correction</i>)
N ₂ -TPA	Tereftalato de Dissódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NIR	Infravermelho Próximo (do inglês, <i>Near Infrared</i>)
PC	Componente Principal (do inglês, <i>Principal Component</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Analysis</i>)
PCR	Regressão em Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Regression</i>)
PCR	PET Pós Consumo Reciclado
PET	Poli(tereftalato de etileno) ou Poli(etileno tereftalato)
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares Regression</i>)
RMSECV	Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>)
RMSEP	Erro Médio Quadrático de Previsão (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)
RP	Reconhecimento de Padrão
SG	<i>Savitzky–Golay</i>
TNT	Tecido Não Tecido
TPA/PTA	Ácido Tereftálico (do inglês, <i>Terephthalic Acid</i>)
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
VL	Variáveis Latentes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET	20
2.1.1	Síntese do PET	22
2.1.2	Pré-polimerização/Policondensação em Fase Líquida	23
2.1.3	Pós-condensação no Estado Sólido	24
2.2	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET RECICLADO	28
2.2.1	Reciclagem Brasileira de PET	29
2.3	PET RECICLADO PARA CONTATO COM ALIMENTOS	31
2.4	TECNOLOGIAS NOS PROCESSOS INDUSTRIAIS	34
2.5	TIPOS DE RECICLAGEM.....	37
2.5.1	Hidrólise (Despolimerização) do PET Reciclado	40
2.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	45
2.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS	51
2.8	PROPRIEDADES TÉRMICAS	57
2.9	QUIMIOMETRIA	61
2.9.1	A Estatística Multivariada	61
2.10	MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE DADOS ESPECTRAIS.....	62
2.10.1	Reconhecimento de Padrões	66
2.11	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	69

2.12	ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA COM POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).	75
3	MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1	METODOLOGIA APLICADA	78
3.2	FILMES DE PET RECICLADO	78
3.3	DEGRADAÇÃO TÉRMICA	79
3.4	DEGRADAÇÃO QUÍMICA POR HIDRÓLISE	80
3.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	80
3.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS	81
3.7	PROPRIEDADES TÉRMICAS	82
3.8	TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO	83
3.8.1	Procedimento na Modelagem Empírica Multivariada	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
4.1	ESTIMATIVA DA REPETITIVIDADE DO MÉTODO DE REFERÊNCIA	86
4.2	DEGRADAÇÃO TÉRMICA	86
4.3	DEGRADAÇÃO QUÍMICA POR HIDRÓLISE	87
4.3.1	Escolha da Concentração e Temperatura para Degradação	90
4.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	92
4.4.1	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	92
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS	94
4.5.1	Defeitos Apresentados nas Amostras	95
4.6	PROPRIEDADES TÉRMICAS	96
4.7	TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO	97
4.7.1	Seleção das Amostras para os Modelos de Calibração e Previsão	98
4.8	CONSTRUÇÃO DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO	98

4.8.1	Pré-processamento dos Dados Espectrais	98
4.8.2	Análise de Componentes Principais	100
4.8.3	Detecção e Eliminação dos “Outliers” (Amostras Anômalas).....	101
4.8.4	Modelos de Calibração	103
5	CONCLUSÕES.....	108
5.1	PROPOSTAS FUTURAS	109
	REFERÊNCIAS	110
	ANAIS E EVENTOS.....	119
	APÊNDICE	120

1 INTRODUÇÃO

As indústrias petroquímicas e empresas de reciclagem de materiais poliméricos¹ estão cada vez mais motivadas a buscar o aumento de produção, a alta qualidade dos produtos e a minimização dos custos. A utilização de sistemas de monitoramento de processos nessas indústrias têm sido crescente, sobretudo diante do desenvolvimento de tecnologias aptas para a predição de parâmetros críticos de qualidade de modo rápido e confiável. Dentre os avanços tecnológicos recentes no que tange ao monitoramento de processos, destaca-se o uso da espectroscopia na região do infravermelho próximo (*NIR*, do inglês *Near Infrared*). Técnicas quimiométricas de modelagem empírica associadas à espectroscopia do infravermelho demonstram potencial para prever as principais propriedades mecânicas dos polímeros (CAETANO *et. al.*, 2012). Para isto, devem ser construídos modelos multivariados relacionando os espectros e as propriedades de interesse. Depois da devida validação dos modelos, esta propriedade pode ser prevista, monitorada e avaliada em função de seus espectros. Esses métodos viabilizam a implantação de rotinas de controle em linha de produção, a diminuição do tempo das análises realizadas e o custo das mesmas, uma vez que a rapidez aliada à eficiência nas determinações de qualidade do material torna-se imprescindível no controle de qualidade em seu processo industrial.

Outro fator de grande interesse científico e industrial está relacionado com a exposição de materiais poliméricos à degradação. Como consequência, tem-se fragilidade do material, perda do brilho, mudança da cor, formação de fraturas na superfície, redução da massa molecular, além de mudanças na estrutura, com a formação de grupos químicos como a carbonila, ácidos carboxílicos e hidroperóxidos. Esses efeitos comprometem as propriedades iniciais do

¹ A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição (CANEVAROLO, 2006).

material, interferindo diretamente na qualidade e durabilidade do produto comercializado, o que torna de grande importância o estudo desses efeitos degradativos (CAETANO, 2010).

O Brasil atualmente apresenta um dos maiores índices mundiais de reciclagem do poli(tereftalato de etileno) – PET. O sucesso desse termoplástico na indústria de reciclagem deve-se à sua ampla diversidade de aplicações, desde a indústria têxtil (multifilamento) até as indústrias de alimentos, onde as embalagens recicladas grau alimentício poderão ser misturadas com a resina virgem em diversas proporções e reprocessadas para o uso. Por este motivo, o polímero estudado neste trabalho é o poli(tereftalato de etileno) – PET reciclado que atualmente é considerado um importante termoplástico de engenharia², no qual pode ser empregado na fabricação de diversos produtos.

² **Termoplástico de Engenharia (TE):** As peças apresentam bom desempenho para aplicações em dispositivos mecânicos (engrenagens, peças técnicas para a indústria eletroeletrônica e automobilística, etc.), exige do polímero alta resistência mecânica (rigidez), boa tenacidade e excelente estabilidade dimensional (CANEVAROLO, 2006).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos da degradação por hidrólise alcalina nas propriedades do poli(tereftalato de etileno) reciclado e construir modelos empíricos multivariados para prever a propriedade mecânica do polímero.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Obter e selecionar os filmes de PET reciclado na empresa de reciclagem FROMPET;
2. Avaliar os processos de degradação do polímero pós-consumo através de uma hidrólise, para alterar as propriedades mecânicas dos filmes e aumentar a faixa de variação desta propriedade;
3. Avaliar as propriedades térmicas por calorimetria exploratória diferencial *DSC* (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*) e grupos carboxílicos terminais (GCT) dos filmes de PET reciclados após sofrer degradação;
4. Avaliar estratégias de pré-processamento dos espectros, por: derivação, variação normal padrão, correção multiplicativa de sinal, correção de linha de base;
5. Construir modelos empíricos multivariados utilizando a regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*PLS*, do inglês *Partial Least Squares Regression*) para prever a resistência de tração na ruptura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)-PET

O PET, poli (etileno tereftalato) ou poli (tereftalato de etileno), representado estruturalmente na Figura 1, foi um polímero desenvolvido em 1941, pelos químicos ingleses John Rex Winfield e James Tennant Dickson, no final da Segunda Guerra Mundial para produção de fibras têxteis. Somente na década de 60, com o filme de PET biorientado, passou a ter grande aceitação para acondicionamento de alimentos. Em 1973, o processo de injeção e sopro com biorientação, desenvolvido pela Du Pont, introduziu o PET na aplicação como garrafa, o que revolucionou o mercado de embalagens, principalmente o de bebidas carbonatadas. Este polímero chegou ao Brasil apenas em 1989 (JÚNIOR, 2010).

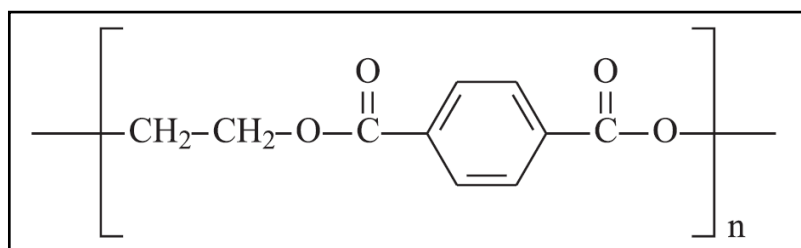


Figura 1. Estrutura Química do PET (BANNACH e PERPÉTUO, 2011).

O PET é um polímero termoplástico³ muito utilizado em diferentes segmentos industriais por apresentar propriedades como boa resistência à tração e ao impacto, rigidez, transparência, baixa permeabilidade a gases, custo relativamente baixo (BRITO *et. al.*, 2012), com estrutura parcialmente alifática e aromática, de alta massa molecular, semicristalino e, hoje, é o polímero comercialmente mais importante da família dos poliésteres (–COO–) (Júnior, 2010). As indústrias produtoras de PET utilizam diferentes nomes comerciais para o polímero, os nomes mais comuns estão apresentados na Tabela 1.

³ **Polímeros Termoplásticos:** Sob efeito de temperatura e pressão, amolecem assumindo a forma do molde. Nova alteração de temperatura e pressão reinicia o processo, sendo, portanto, recicláveis (CANEVAROLO, 2006).

Tabela 1. Nomes Comerciais do PET e seus Fabricantes (AWAJA e PAVEL, 2005).

Nome Comercial	Fabricante
Arnite	DSM Engineering Plastics
Diolen	ENKA-Glaztoff
Eastapac	Eastman Chemical Company
Hostadur	Farbwerk Hoechst AG
Mylar	E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.
Melinex	Imperial Chemical Industries Ltd.
Rynite	Du Pont de Nemours & Co., Inc.

O PET é um plástico de engenharia que apresenta excelentes propriedades térmicas e mecânicas, o qual é muito utilizado em embalagens, principalmente em recipientes descartáveis para a indústria alimentícia e utensílios domésticos (BRITO *et. al.*, 2012). A estimativa de todo PET produzido mundialmente é de que aproximadamente 60% são destinados à produção de fibras, para as indústrias têxteis e, 30% são destinados à produção de embalagens, ocupando 5 a 15% em massa e, de 20 a 30% em volume de todo o lixo produzido (SPASESKA e CIVKAROSKA, 2010). As propriedades físicas e químicas do PET são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades Físicas e Químicas do PET (AWAJA e PAVEL, 2005).

Propriedade	Valor (unidade)
Massa Molecular da unidade de repetição (mero)	192 g.mol ⁻¹
Peso Molecular médio (W_m)	30.000 – 80.000 g.mol ⁻¹
Densidade (d)	1,41 g.cm ⁻³
Temperatura de Transição Vítrea (T_g)	69 – 115 °C
Temperatura de Fusão (T_m)	265 °C
Calor Latente de Fusão (L_m)	166 J.g ⁻¹
Resistência na Ruptura (σ)	50 MPa
Módulo de Elasticidade de Young (E)	1.700 MPa
Resistência ao Impacto	90 J.m ⁻¹
Absorção de Água (após 24 horas)	0,5 %

A temperatura de transição vítrea (T_g ou T_v) está relacionada com a mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa. Quando aquecido o material as cadeias adquirem certo grau de liberdade e movimento, o polímero experimenta a transição de um estado rígido (vítreo) para um mais borrachoso (CALLISTER e WILLIAM, 2002). O polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento das cadeias e mudanças na conformação abaixo desta temperatura (CANEVAROLO, 2002).

A temperatura de fusão (T_m ou T_f) é a temperatura onde ocorre a fusão de toda fase cristalina do polímero (CALLISTER e WILLIAM, 2002). Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso, ou seja, fundido (CANEVAROLO, 2002).

2.1.1 Síntese do PET

A resina de PET pode ser obtida por duas vias:

1. Transesterificação do dimetil tereftalato – *DMT* (do inglês, *Dymethyl Terephthalate*) com o etileno glicol – *EG* (do inglês, *Ethylene Glycol*), entre 170 e 210°C a 100 kPa (AWAJA e PAVEL, 2005). Esta é uma via antiga, ainda hoje utilizada por alguns fabricantes;
2. Esterificação direta do ácido tereftálico – *PTA* (do inglês, *Terephthalic Acid*) com etileno glicol entre 240 e 260°C e 300 a 500 kPa (AWAJA e PAVEL, 2005). Esta é a via mais moderna.

Independente da via química utilizada, as resinas PET são obtidas em duas etapas:

1. Pré-polimerização/policondensação em fase líquida;
2. Pós-condensação em estado sólido.

O motivo de se utilizar um segundo processo é que para muitas aplicações a massa molecular média de $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$ não é suficiente para o processamento ou então para obtenção de artigos com propriedades adequadas ao uso. Assim, o polímero segue para uma segunda etapa de polimerização realizadas em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão, a pós-condensação em estado sólido (SOFRI, 2005).

2.1.2 Pré-Polimerização/Policondensação em Fase Líquida

A Pré-Polimerização/Policondensação são as etapas iniciais do processo, até a formação do intermediário tereftalato de bis-2-hidroxietyl – *BHET* (do inglês, *Bis(2-hydroxyethyl Terephthalate)*). Durante a síntese do *BHET* há a formação de água ou metanol (dependendo da via reacional utilizada ser por *PTA* ou por *DMT*). Extraem-se estes insumos indesejáveis continuamente do meio reacional (água e metanol) por colunas de destilação. Na parte final faz-se a polimerização do monômero de PET propriamente dita. O fluxograma típico do processo é mostrado na Figura 2.

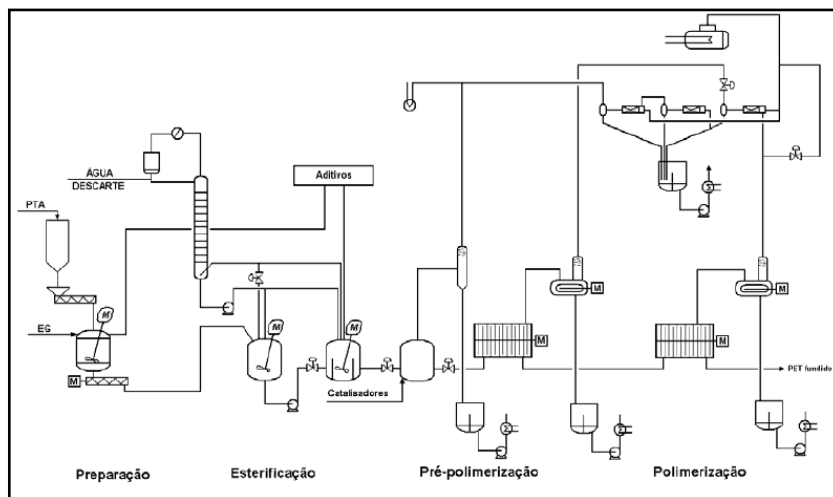


Figura 2. Fluxograma de Processo de Pré-polimerização/policondensação do PET (SOFRI, 2005).

No processo entre o *PTA* e o *EG* a esterificação ocorre em dois reatores. No primeiro ocorre a reação de pré-polimerização, logo após, os produtos são arrastados pela água e o *EG*

segue para o segundo reator, onde a formação do monômero atinge o seu nível máximo. As etapas de pré-polimerização/polimerização ocorrem sob vácuo onde o polímero é extraído continuamente por uma bomba de engrenagens e forçado através de uma matriz de extrusão, onde são formados os grânulos com baixa cristalinidade e formato cilíndrico (SOFRI, 2005).

2.1.3 Pós-Condensação no Estado Sólido

Para que o PET possa ser utilizado na fabricação de garrafas e outros produtos com propriedades adequadas, é necessário que o peso molecular médio seja maior do que aquele obtido na policondensação em fase líquida. Na etapa de pós-condensação o PET granulado com baixa cristalinidade é submetido a processos térmicos por algumas horas em atmosfera inerte (Figura 3). Neste processo o aumento da temperatura fornece a energia para aumentar a mobilidade das cadeias e favorecer a reação de condensação do polímero e, a atmosfera inerte é utilizada para arrastar os gases voláteis subprodutos da reação (SOFRI, 2005).

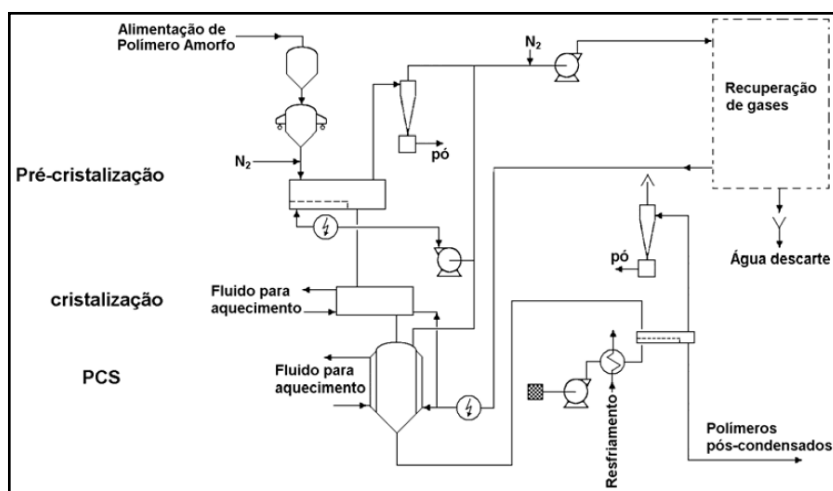


Figura 3. Fluxograma de Processo de Pós-condensação do PET (SOFRI, 2005).

Em resumo, as três reações da produção industrial do PET podem ser realizadas de acordo com a Figura 4.

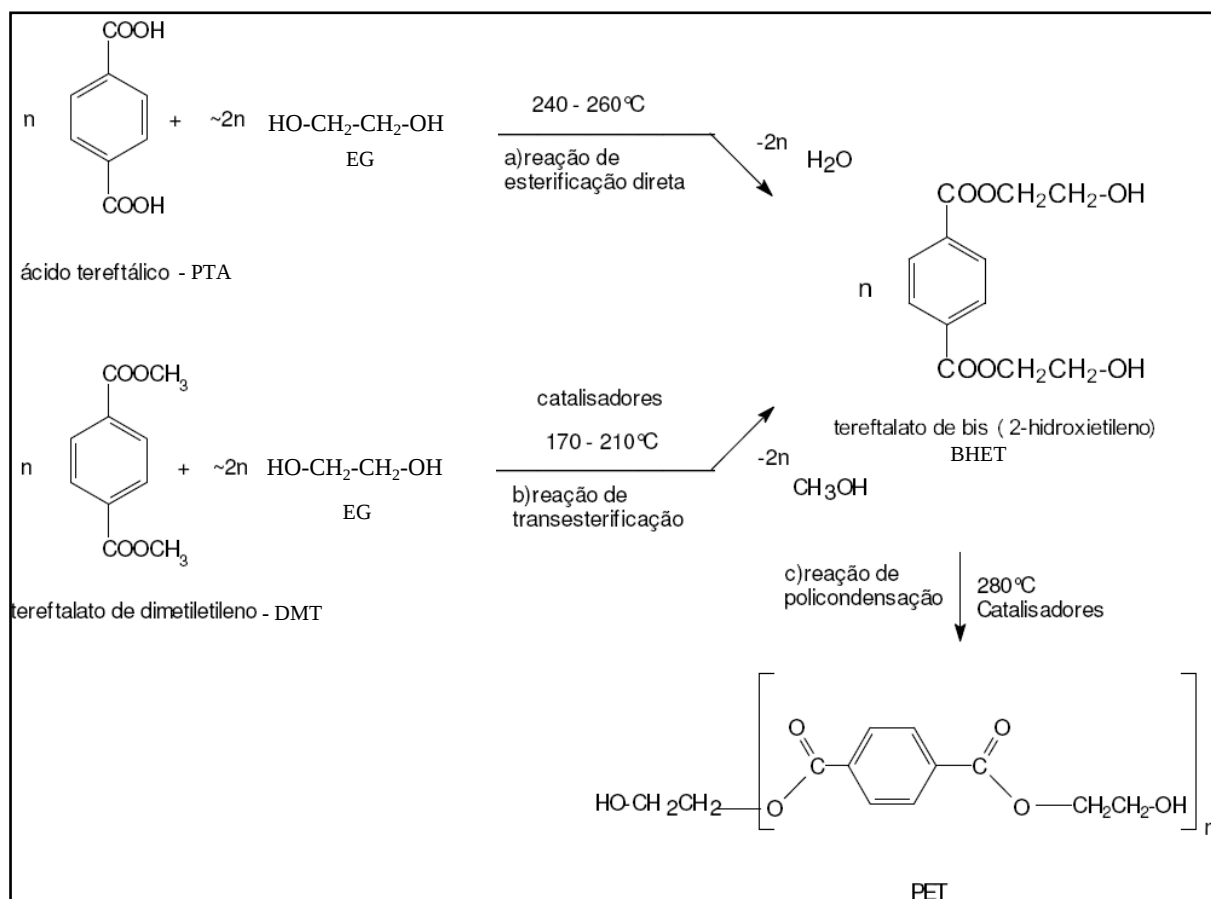


Figura 4. Polimerização do PET (ROMÃO *et. al.*, 2009).

- **1ª etapa (pré-polimerização):** consiste na fabricação do oligômero *BHET*. Nesta etapa, o poliéster pode ser fabricado por duas rotas distintas:

a) Esterificação Direta:

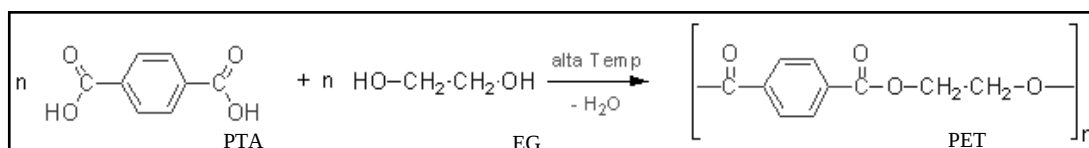


Figura 5. Obtenção do PET por Esterificação Direta (CHENIER e PHILIP, 1992).

A reação apresentada na Figura 5 é um exemplo clássico de uma esterificação do tipo Fisher feita por *Whinfield e Dixon*, na qual um álcool reage com um ácido e segue o mecanismo usual para aquela reação. O fato de cada molécula ser difuncionalizada leva à obtenção de um polímero na reação.

b) Transesterificação:

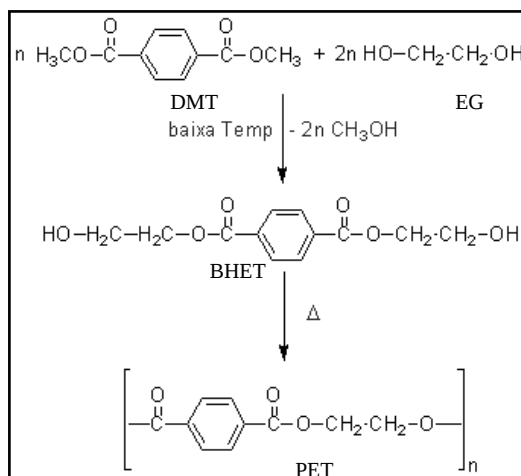


Figura 6. Obtenção do PET por Transesterificação (CHENIER e PHILIP, 1992).

Neste caso é utilizada a transesterificação entre o *DMT* e etileno glicol em uma razão 1:2,4 removendo metanol por destilação, à medida que a síntese se processa. Sua polimerização se conduz na presença de SbO_3 como catalisador (ROMÃO *et. al.*, 2009).

- **2ª etapa (policondensação):** o *BHET* é gradualmente aquecido a 280°C após a sua síntese na etapa de pré-polimerização. Durante o aquecimento, a pressão interna do reator é reduzida para valores abaixo de $1,3 \times 10^2$ Pa e, conseqüentemente, o grau de polimerização é elevado para 100. O tempo reacional total (destas duas etapas preliminares) pode variar de 5 a 10 horas e o etileno glicol é obtido como subproduto (ROMÃO *et. al.*, 2009).
- **3ª etapa (polimerização):** é realizada a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, sendo utilizada para a produção de PET com alta massa molar ($>30.000 \text{ g.mol}^{-1}$) (ROMÃO *et. al.*, 2009).

Devido a sua natureza semicristalina, as propriedades da resina é dependente de fatores estruturais, tais como: o rearranjo das macromoléculas, o tamanho e perfeição dos cristais.

litos, tamanho e distribuição das regiões amorfas e cristalinas (Figura 7) (BRITO *et. al.*, 2012).

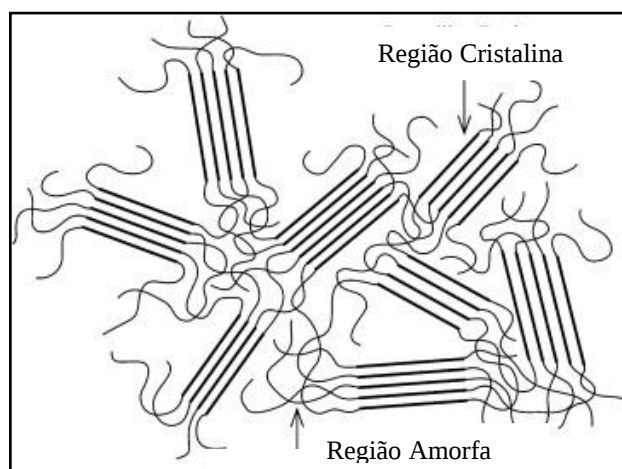


Figura 7. Estrutura semicristalina do PET.

De acordo com a temperatura o PET pode cristalizar a partir do estado fundido (*melt*) ou por aquecimento a partir do estado vítreo, de acordo com o representado na Figura 8 (BRITO *et. al.*, 2012).

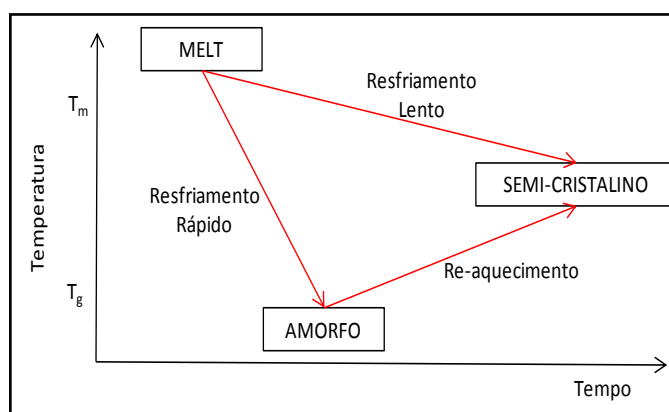


Figura 8. Influência da Temperatura e da Forma de Resfriamento na Estrutura do PET (BRITO *et. al.*, 2012).

Onde:

- T_m é a temperatura de fusão, entre 255 e 265 °C;
- T_g é a temperatura de transição vítrea, entre 67 e 140 °C (AWAJA e PAVEL, 2005).

2.2 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET RECICLADO

A reciclagem do PET surgiu como resultado das necessidades pelo gerenciamento adequado do lixo no meio ambiente. As duas principais razões foram reduzir o volume do lixo plástico e gerar materiais de maior valor agregado após sua conversão (SPASESKA e CIVKAROSKA, 2010). De acordo com os dados publicados pelo CEMPRES – Compromisso Empresarial para Reciclagem – em 2011, o Brasil consumiu 505.000 toneladas de resina PET na fabricação de embalagens em 2010. Entre os polímeros reciclados, o PET é o que apresenta o maior sucesso, cujo símbolo de material reciclado está representado na Figura 9 (ZEUS, 2010).



Figura 9. Símbolo de Reciclagem do PET (ZEUS, 2010).

Para que o PET possa ser reciclado industrialmente na forma de *flakes* ele deve atender a requisitos mínimos para seu processamento, conforme é definido na Tabela 3. Os fatores que mais interferem no reprocessamento do PET reciclado são os níveis de contaminantes presentes (JANKAUSKAITE *et. al.*, 2008).

Tabela 3. Requisitos Mínimos para que o PET possa ser Reprocessado (JANKAUSKAITE *et. al.*, 2008).

Propriedade	Valor
Viscosidade Intrínseca (η)	$> 0,7 \text{ dl.g}^{-1}$
Temperatura de Fusão (T_m)	$> 240^\circ\text{C}$
Corantes	$< 10 \text{ ppm}$
Metais	$< 3 \text{ ppm}$
PVC	$< 50 \text{ ppm}$
Poliiolefinas	$< 10 \text{ ppm}$

Oromiehie e Mamizadeh (2004) realizaram um estudo de como o PET reciclado (R-PET) pode ser adicionado ao PET virgem (V-PET) em seu processamento. A mistura destes polímeros foi realizada em diferentes proporções em processos de extrusão, a fim de caracterizar as suas propriedades físicas, térmicas e mecânicas. Também foi analisada a variação da viscosidade intrínseca de duas amostras de blendas (R-PET/V-PET). Foi constatado um decaimento da massa molecular quando houve um aumento da proporção de R-PET e, as propriedades foram melhoradas ao adicionar uma proporção maior de V-PET nas blendas.

2.2.1 Reciclagem Brasileira de PET

Conforme disponibilizou a ABIPET em seu sexto censo realizado em 2011, no ano de 2010 o Brasil ocupou o segundo lugar nos índices da reciclagem mundial de PET (Figura 10), sendo o grande país reciclador o Japão que reciclou 72,1% do PET produzido (ABIPET, 2010).

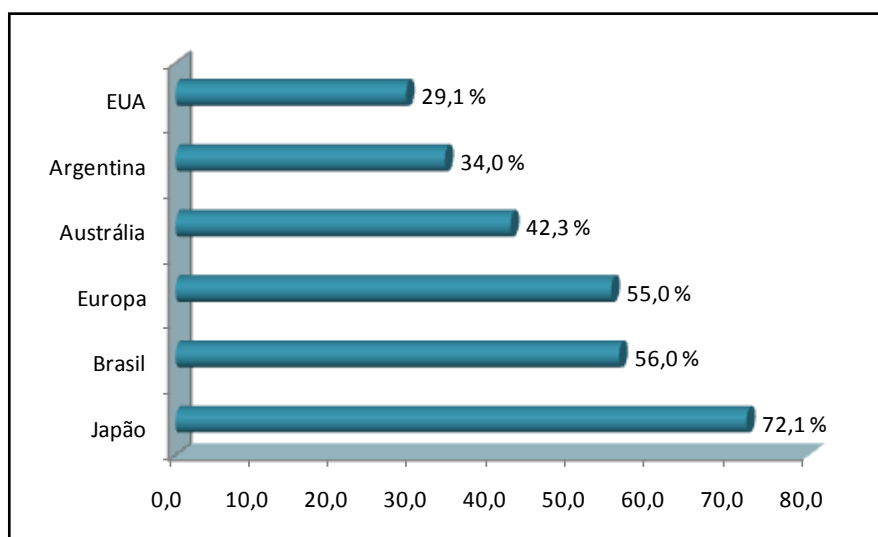


Figura 10. Índice de Reciclagem em 2009 (ABIPET, 2010).

A Figura 11 mostra o crescimento do material reciclado nos últimos oito anos. As garrafas são recuperadas principalmente através de catadores e cooperativas; um pequeno percentual é advindo de fábricas e da coleta seletiva operada pelos municípios (ABIPET, 2012).

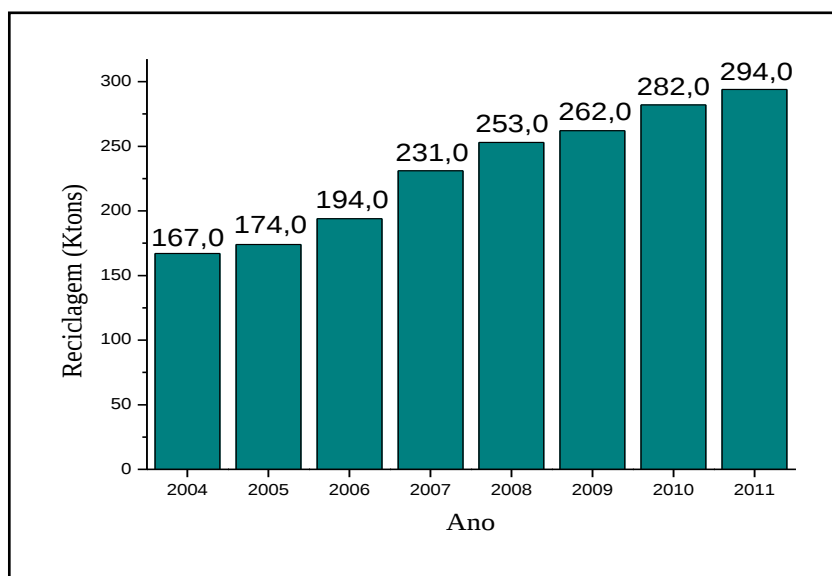


Figura 11. 8º Censo: Evolução da Reciclagem de PET no Brasil (ABIPET, 2012).

O porte das empresas brasileiras de reciclagem é classificado como sendo de grande porte. Cerca de 80% delas apresentam capacidade de reprocessamento do PET pós-consumo acima de 50 toneladas mensais (ABIPET, 2012).

Segundo França (2010), o setor movimenta 1,1 bilhões por ano. O grande desafio está no aperfeiçoamento do sistema de coleta seletiva nas mãos do setor público, pois muita matéria – prima vai parar nos lixões ou aterros controlados. Este é o principal motivo pelo qual o custo brasileiro do PET coletado é, em média, R\$ 1,20/kg, enquanto nos Estados Unidos, mesmo sendo um país em expansão neste setor, custa em torno de R\$ 0,80/kg. A maior fatia do mercado é demandada pelo setor têxtil, resinas e embalagens que corresponde a 72% do mercado brasileiro.

A preocupação da sociedade com o impacto ambiental dos resíduos pós-consumo vem aumentando a cada dia. A lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) aplicada pelo Ministério do Meio Ambiente, contém os instrumentos necessários para enfrentar os principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos. Ela regulariza e institui responsabilidades para toda

cadeia de geradores de resíduos: fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e titulares de serviços de manejo dos resíduos sólidos urbanos na logística reversa dos resíduos e embalagens pré e pós-consumo (PNRS, 2010).

2.3 PET RECICLADO EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Materiais como o vidro, aço e alumínio têm sido reciclados para a aplicação em embalagens com uso direto em produtos alimentícios por atuarem como barreira aos contaminantes, impedindo a penetração dos mesmos e também por estarem prontamente limpos nas temperaturas usadas em suas reciclagens (CRUZ *et. al.*, 2011).

Uma característica importante do PET virgem, decisiva na escolha para sua larga aplicação nas indústrias de embalagens de alimentos, está em não haver nenhum efeito colateral de sua utilização no organismo humano. Uma questão bastante discutida atualmente é o risco que envolve a utilização de polímeros reciclados pós-consumo para acondicionar alimentos, bebidas e fármacos, devido à possível contaminação. No mercado de embalagens brasileiro, 32% dos materiais poliméricos é destinado aos alimentos e, desta fatia 71% é atribuído ao poli(tereftalato de etileno) nas indústrias, como por exemplo as de envase de bebidas (ROMÃO *et. al.*, 2010).

Em 26 de março de 2008 foi publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária–ANVISA a nova resolução RDC nº 20 a respeito da utilização de PET pós-consumo reciclado grau alimentício, destinado a entrar em contato com alimentos. Este regulamento tem como objetivo estabelecer requisitos gerais e critérios de avaliação visando consolidar a utilização de embalagens PET fabricadas com composições variáveis de PET virgem e pós-consumo reciclado descontaminado (ambos, grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. Este novo regulamento prevê que as empresas recicladoras operem com as tecnologias denominadas *superclean*[®] e *bottle-to-bottle*[®] para a produção do PET reciclado

grau alimentício. Essas tecnologias são aprovadas pela agência norte-americana *Food and Drug Administration–FDA* (FDA, 2010) e pelo *Instituto Fraunhofer*, da Alemanha (ROMÃO e DE PAOLI, 2009).

Na pesquisa realizada por Konkol *et. al.* (2003), os autores realizaram a caracterização de *flakes* oriundos de garrafa PET pós-consumo, que revelou, após o processo de lavagem e secagem, a presença de 26 substâncias, com níveis de contaminação entre 10 e 180 mg.kg⁻¹. Dentre estas, foram identificadas seis substâncias importantes: o ácido dodecanóico (nocivo a partir de 1.200 mg.kg⁻¹), 2-butoxietanol (nocivo a partir de 1.000 mg.kg⁻¹), limoneno e metil-salicilato (nocivo acima de 800 mg.kg⁻¹) e 2-metilnaftaleno (nocivo a partir de 215 mg.kg⁻¹). A concentração máxima no PET permitida pela FDA é de 215 mg.kg⁻¹ (concentração máxima numa dieta diária destes contaminantes). Este estudo também constatou que o tamanho dos *flakes* de PET é uma variável importante na quantidade das substâncias extraídas, que aumentam com a diminuição do tamanho do material moído, uma vez que ocorre um aumento da sua área superficial. Assim, o monitoramento dos níveis de contaminação de *flakes* de PET requer uma análise representativa do material, com relação ao seu tamanho.

Os estudos descritos anteriormente (KONKOL *et. al.*, 2003) reforçam a necessidade da utilização de processos de reciclagem que assegurem a pureza do material de forma a não comprometer a saúde dos consumidores. Entretanto, os contaminantes presentes na resina reciclada podem ser extremamente variados, o que dificulta uma análise qualitativa mais rigorosa sobre sua identificação e toxicidade. Assim, a utilização de polímeros reciclados visando a confecção de embalagens plásticas para contato com alimentos deve atender guias de segurança estabelecidos pelas agências reguladoras que tratam da adequação de materiais para contato com produtos alimentícios. Nos Estados Unidos, este controle é feito pela FDA, na Europa, pela *European Food Safety Agency–EFSA* (EFSA, 2010), e no Brasil pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (ANVISA, 2010).

Em 1992, a *FDA* publicou o primeiro guia desenvolvido para assistir empresas interessadas em testar a segurança de seus processos na produção de materiais reciclados aptos a entrarem em contato com produtos alimentícios. Desde então, algumas considerações adicionais foram feitas, permitindo a utilização de resinas recicladas, tais como o PET, via processo químico. Já a reciclagem mecânica é permitida desde que o fabricante comprove cientificamente a eficácia do processo na produção de materiais com pureza adequada.

A pressão externa de algumas multinacionais com interesse no mercado brasileiro e a necessidade de colaborar para a ampliação dos índices de reciclagem tornaram possível uma abertura na legislação brasileira para a aplicação de PET reciclado para contato direto em embalagens de alimentos, ou seja, sem a necessidade da utilização do polímero virgem como barreira interna. Como já mencionado, por meio da resolução RDC nº 20, a ANVISA estabeleceu a possibilidade para produção de PET reciclado para contato direto com alimentos. A principal exigência para tal finalidade é o registro do produto na ANVISA, onde o rótulo da embalagem deve conter o nome do produtor, número de lote e a expressão PET-PCR (PET pós-consumo reciclado), além da utilização de tecnologias aprovadas pela *FDA* ou outra agência reconhecida, que comprovem a limpeza e descontaminação do material reciclado de forma a impedir a migração dos possíveis contaminantes da resina para o alimento.

2.4 TECNOLOGIAS NOS PROCESSOS INDUSTRIAIS

A adequação do material plástico reciclado visando o acondicionamento de alimentos ou bebidas, seguindo o guia sugerido pela *FDA*, pode ocorrer por meio da reciclagem mecânica utilizando as tecnologias (i) *superclean*[®], (ii) *flake-to-resin*[®] e (iii) *bottle-to-bottle*[®], todas desenvolvidas para a produção de PET reciclado grau alimentício (CONTIJO *et. al.*, 2010).

- (i) ***Superclean*[®]**: consiste em submeter o PET a uma etapa de lavagem intensa com produtos químicos a temperaturas próximas de 260°C sob pressão. Após essa etapa, o material é exposto ao vácuo durante períodos de tempo pré-determinados com posterior filtragem;
- (ii) ***Flake-to-Resin*[®] (FTR)**: combina a produção de PET virgem e reciclado, descontaminado via *superclean*, em um único processo. Este é constituído de um reator onde ocorre a esterificação e policondensação para a produção do pré-polímero virgem, que abastece a linha principal do processo. Em uma segunda linha, *flakes* de PET pós – consumo são parcialmente despolimerizados com etileno glicol até atingir um grau de polimerização semelhante ao do pré-polímero virgem. A última etapa do processo consiste na união das linhas de produção, onde ocorre a mistura do PET pós–consumo (parcialmente despolimerizado) com o pré-polímero virgem. Esta tecnologia permite o aumento da viscosidade intrínseca, remoção dos contaminantes pós – consumo e dos subprodutos gerados pela polimerização devido à combinação de alto vácuo (aproximadamente 100 Pa), temperatura (acima de 270°C) e tempo de residência (acima de 60 minutos). Após a policondensação, a massa polimérica resultante é convertida em *pellets*, que são diretamente utilizados para a confecção de pré-formas;

(iii) **Bottle-to-bottle[®] (BTB)**: é o processo de reciclagem das garrafas PET utilizando as mesmas em novas embalagens. O BTB corresponde a uma etapa adicional do processo de reciclagem tradicional. O material pós-consumo é separado, lavado por um processo eficiente, de forma a retirar os resíduos (contaminantes), cortado (moído) e depois encaminhado para a extrusão. Após ser derretido, ele é misturado ao PET virgem. A etapa adicional corresponde à passagem por um reator de policondensação, onde ocorre o aumento da viscosidade do PET. Durante a policondensação a resina é submetida a uma temperatura de 270°C por um período superior a 15 horas em atmosfera inerte ou vácuo. Isto garante a eliminação dos possíveis contaminantes, bem como aumento de massa molar. Após todo este processo, o material estará pronto para ser aplicado no desenvolvimento de novas embalagens (CONTIJO *et. al.*, 2010).

Nos Estados Unidos da América (EUA), a reciclagem de polímeros para contato com alimentos é permitida desde 1990. Atualmente, este país apresenta-se como um dos que mais reciclam polímeros para esta finalidade, atingindo diversos produtos, como bebidas e embalagens para alimentos perecíveis e não perecíveis, como mostrado na Figura 12.

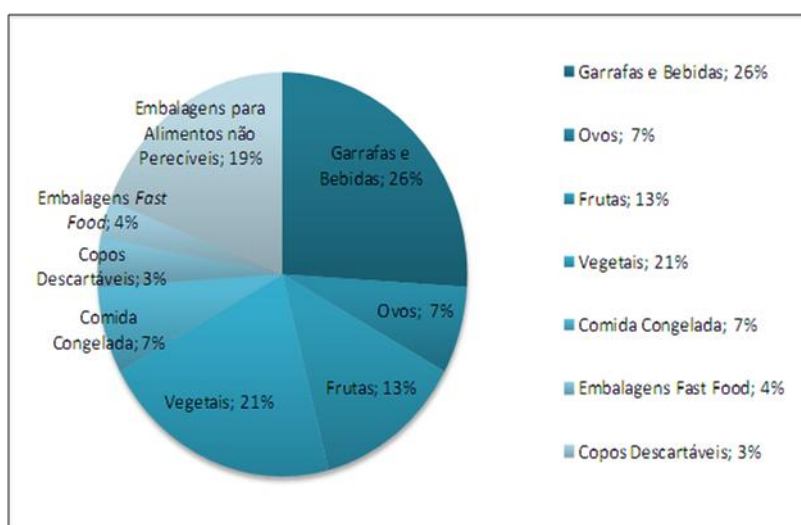


Figura 12. Aplicações de Polímeros Reciclados para Embalagens Destinadas a Entrar em Contato com Alimentos (CRUZ *et. al.*, 2011).

Em junho de 2010, a *FDA* autorizou 137 empresas de reciclagem de diversos tipos de polímeros a produzirem embalagens de alimentos (*FDA*, 2010). O ascendente uso dos polímeros recicláveis nos Estados Unidos é explicado, dentre outros fatores, pela criação da regulamentação que exige a utilização de até 25% da resina reciclada na composição total na confecção de embalagens. Dentre os polímeros reciclados, o PET é o mais utilizado para a confecção de embalagens alimentícias (Figura 13), o que pode ser explicado pelo grande consumo de bebidas não alcoólicas carbonatadas, que gera grandes quantidades de embalagens de rápido descarte neste país (*CRUZ et. al.*, 2011).

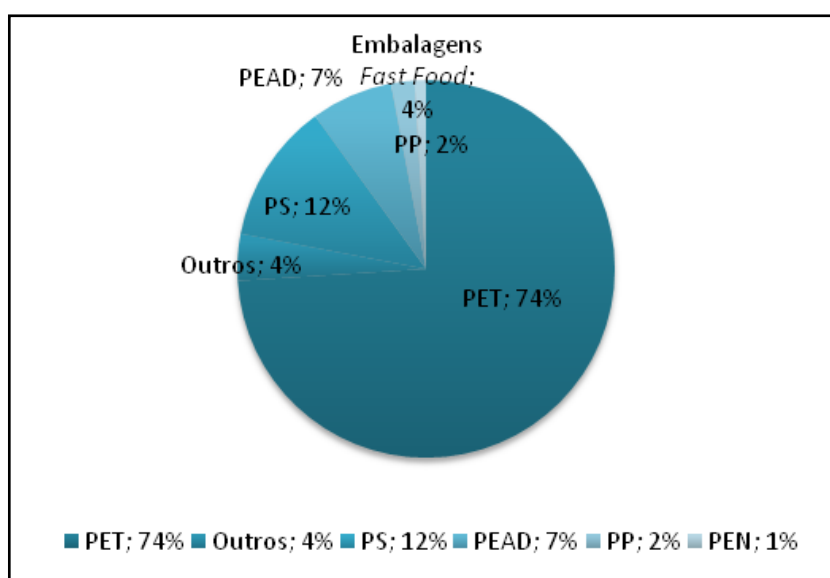


Figura 13. Uso dos Polímeros Reciclados para Contato com Alimentos (*CRUZ et. al.*, 2011).

No Brasil, pelo menos dois fornecedores já atuam no mercado oferecendo o sistema de reciclagem *bottle-to-bottle*[®] para a produção de PET grau alimento, as alemãs *OHL Engineering* e a *Krones*. A empresa Bahia PET foi à pioneira no desenvolvimento de reciclados para contato com alimentos, por meio do processo *bottle-to-bottle*[®], que utiliza tecnologia desenvolvida na Alemanha com aprovação da *FDA*. Após a liberação da ANVISA para esta empresa, outras recicladoras, como a fluminense CPR e Global PET, entraram com pedido de autorização. Porém, devido à lei ser recente, somado com a forte oposição da sociedade no uso de reciclado em contato com o alimento, ainda há uma carência grande de dados e infor-

mações a respeito deste mercado no Brasil (CRUZ, 2005). A empresa de reciclagem pernambucana FROMPET utiliza o processo de reciclagem por hiperlavagem de maquinário linha VENAZETTI para fabricação de resinas, possui aprovação da FDA (Estados Unidos), Instituto Fraunhroufh (Alemanha) e ANVISA (Mercosul).

2.5 TIPOS DE RECICLAGEM

No Brasil é comum a aplicação de conceitos definidos pela Sociedade Americana de Ensaios de Materiais, *American Society for Testing and Materials–ASTM* (ASTM, 1991). Este órgão descreve os diversos tipos de processos para reciclagem como: primária, mecânica, química e energética.

A reciclagem de materiais poliméricos a partir do lixo, incluindo o PET, pode ser obtida por três tipos de processos (CAMPANELLI *et. al.*, 1993):

1. **Reciclagem Primária:** consiste no reaproveitamento e conversão das sobras de aparas plásticas por métodos de processamento padrão em produtos com qualidade e características equivalentes àsquelas dos produtos originais feitos com material virgem. Este processo continua a ser o mais popular, pois é o mais simples e o mais barato (SPINACE e DE PAOLI, 2005);
2. **Reciclagem Mecânica:** nesta abordagem, o PET é separado de seu agregado contaminante e pode ser facilmente reprocessado em grânulos na extrusão convencional. Esta reciclagem inclui a triagem, lavagem, moagem, secagem separação dos resíduos, a redução do tamanho e a fusão, ou seja, são novamente extrudados e peletizados para geração dos novos produtos (Figura 14). A principal desvantagem deste tipo de reciclagem é a perda das propriedades do produto em cada ciclo. Isto ocorre uma vez que há diminuição da massa molecular da resina

devido à cisão provocada pela presença de água e de impurezas ácidas. Uma estratégia para minimizar esses efeitos é utilizar secagem intensiva e compostos extensores de cadeia (SPINACE e DE PAOLI, 2005);

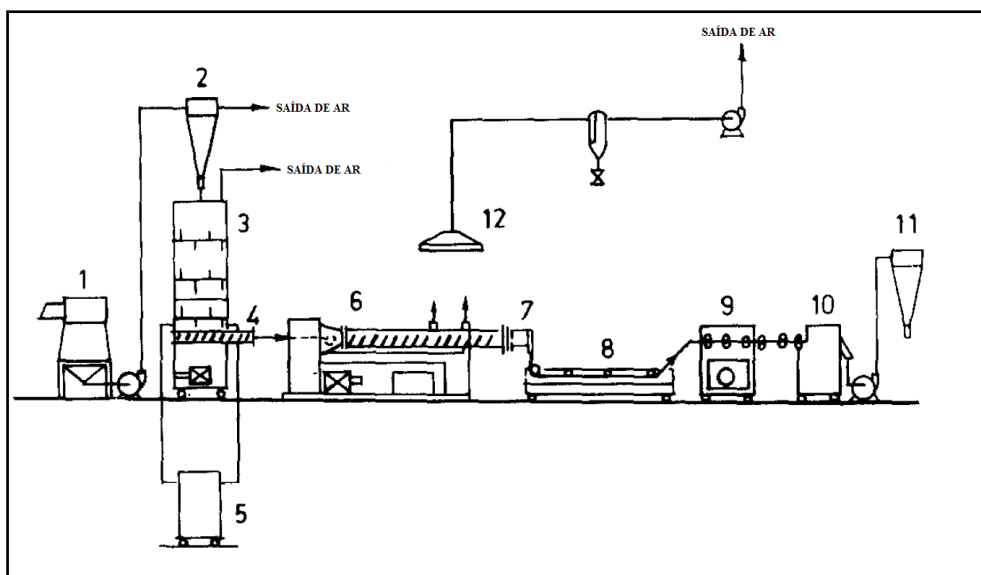


Figura 14. Fluxograma do Processo. (1) Moinho; (2) Ciclone; (3) Alimentação do Silo; (4) Alimentador de Força; (5) Sistema de Ar; (6) Extrusora; (7) Sistema de Filtragem; (8) Tanque de Resfriamento; (9) Torre de Secagem; (10) Granulador; (11) Ciclone; (12) Removedor de Fumos (DATYE *et. al.*, 1984).

3. **Reciclagem Energética:** consiste em um processo tecnológico de recuperação da energia contida nas sobras de aparas ou em resíduos plásticos pós-consumo por incineração a altíssimas temperaturas. Este método está amplamente sendo acusado de causar impactos ambientais negativos e risco danoso à saúde, pois liberam no ar substâncias tóxicas, como as dioxinas (SPINACE e DE PAOLI, 2005).
4. **Reciclagem Química:** é o processo que ocorre através da quebra das cadeias poliméricas que por meio de reações de despolimerização produzem monômeros ou oligômeros. Neste processo, a geração de subprodutos, os quais são destinados para outros setores industriais, também é comum. O processo de reciclagem química do

PET se divide em: (i) Glicólise, (ii) Metanólise e (iii) Hidrólise (SPASESKA e CIVKAROSKA, 2010).

- (i) **Glicólise:** é um processo de despolimerização molecular por transesterificação entre o grupo funcional éster do PET e um diol, frequentemente o etileno glicol em excesso para obter o BHET, que é um substrato para a síntese de PET e outros oligômeros (Figura 15) (XI *et. al.*, 2005).

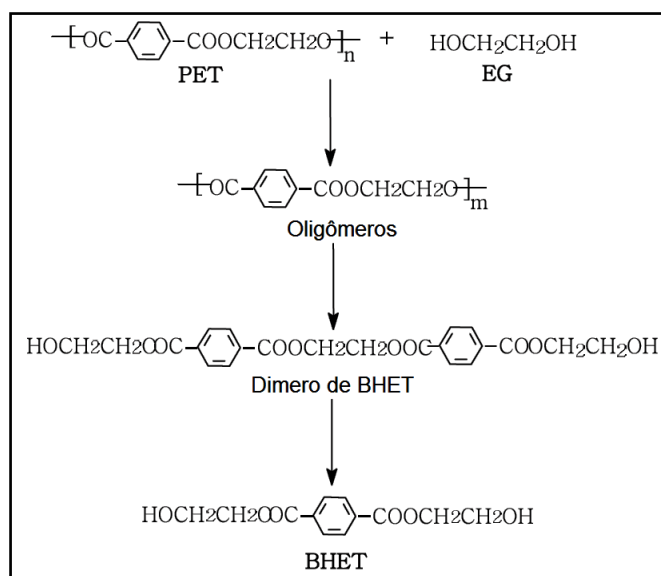


Figura 15. Despolimerização do PET com EG (XI *et. al.*, 2005).

A principal vantagem deste método é que ele pode ser facilmente integrado em uma planta convencional de produção de PET. A principal desvantagem é que os produtos de reação não são produtos químicos distintos, o BHET juntamente com oligômeros superiores é difícil de purificar com as técnicas convencionais.

- (ii) **Metanólise:** utiliza a degradação do PET com metanol (MeOH) a altas temperaturas e altas pressões formam os produtos: dimetil tereftalato (DMT) e etileno glicol (EG). A vantagem deste método é que a metanólise pode ser

aplicada na linha de produção formando DMT produzido idêntico ao DMT virgem. A desvantagem inclui o alto custo associado à separação e refino da mistura dos produtos de reação (DATYE *et. al.*, 1984);

2.5.1 Despolimerização do PET Reciclado por Hidrólise

Segundo Karayannids e Achilias (2007) a hidrólise do PET é um método de reciclagem que pode ocorrer em meio ácido, alcalino ou neutro.

A reciclagem do PET pode ser realizada de várias maneiras. A hidrólise em pH neutro, na presença de água, apresenta altas taxas de despolimerização quando esta está submetida a temperaturas próximas de seu ponto de fusão (aproximadamente 250°C), ou por sistemas pressurizados. A hidrólise do PET (Figura 16) é um processo de cisão simples que ocorre de forma aleatória formando moléculas de baixa massa molar com grupos carboxílicos ou hidroxílicos nas extremidades (Grupos Carboxílicos Terminais).

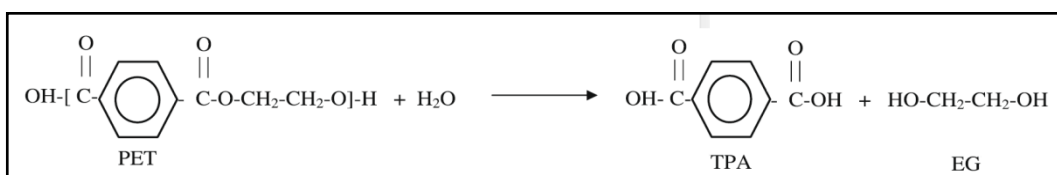


Figura 16. Hidrólise do PET em H₂O (CAPARANGA, *et. al.*, 2009).

O ácido nítrico e o sulfúrico são utilizados porque catalisam a reação de hidrólise (Figura 17) (NIKLES e FARAHAT, 2005).

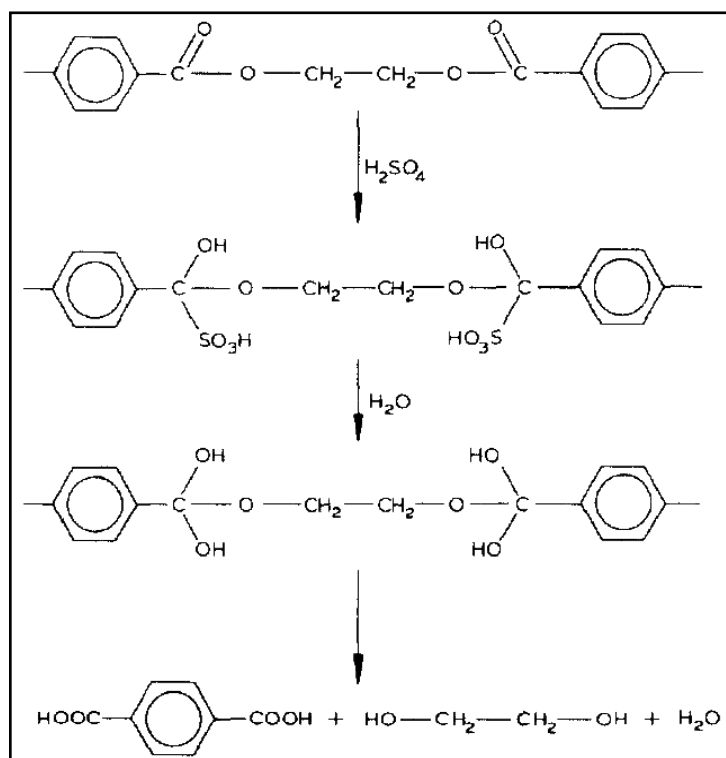


Figura 17. Degradação do PET Catalisada por H_2SO_4 (DATYE, *et. al.*, 1984).

De acordo com Mancini e Zanin (2002), a despolimerização do PET ocorre preferencialmente através de hidrólise alcalina. Em seus estudos foram quantificadas as diferenças em soluções aquosas $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$, de ácido acético, ácido sulfúrico, acetato de sódio e hidróxido de sódio, submetidos à pressão atmosférica e temperatura de 100°C , com o objetivo de obter ácido tereftálico. As soluções de ácido acético e acetato de sódio praticamente não degradaram o PET em cinco dias de reação, enquanto a solução de ácido sulfúrico permitiu 80% de despolimerização no período. A solução de hidróxido de sódio foi considerada a melhor, pois despolimerizou 95% do PET, cujo PTA obtido apresentou propriedades semelhantes aos do ácido tereftálico petroquímico, com pureza superior a 99%. A Figura 18 mostra a formação do ácido tereftálico (PTA), solução de etileno glicol (EG) e tereftalato de dissódio (Na_2PTA) através da hidrólise alcalina do PET em hidróxido de sódio (NaOH).

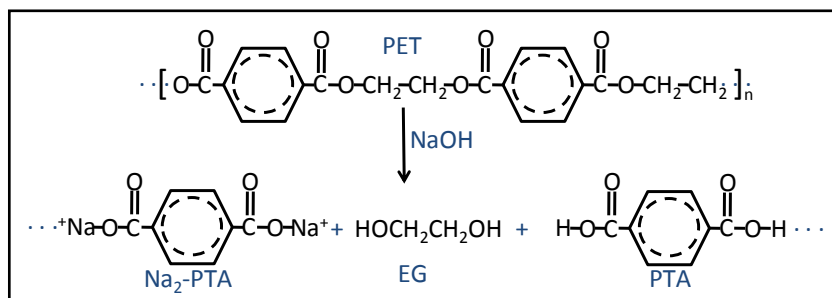


Figura 18. Hidrólise Alcalina do PET em Solução de NaOH (MANCINI e ZANIN, 2002).

Atualmente, para se obter o maior rendimento em formação de *PTA* é utilizada a hidrólise alcalina seguida da adição de ácido (Figura 19). Este processo apresenta a vantagem de resultar produtos de reação com pH aproximadamente neutro.

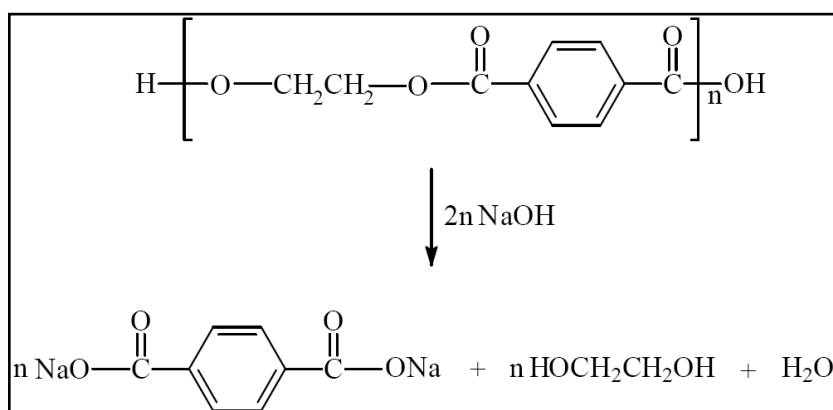


Figura 19. Obtenção do Na₂PTA pela Degradação em NaOH.

O sal de Na₂PTA (tereftalato de dissódio) é acidificado continuamente com ácido sulfúrico para se obter mais *PTA*, como mostra a Figura 20 (ACHILAS *et. al.*, 2009).

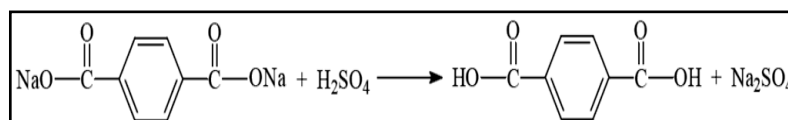


Figura 20. Reação de Acidificação do Na₂PTA.

No trabalho realizado por Curti e Rufolo (2006), o PET pós – consumo, obtido a partir de garrafas, foi submetido à reciclagem química usando solução de hidróxido de sódio em

etileno glicol. Foi verificado que o rendimento da reação e a cinética de despolimerização foram influenciados pela velocidade de agitação do meio reacional.

Spaseska e Civcaroska (2010) realizaram a hidrólise alcalina (NaOH de 5 e 15% em massa) em *flakes* de garrafa PET pós-consumo a 80 e 120°C. No trabalho foi medida a influência do tempo e da concentração na percentagem de PTA produzido. Concluíram que ambos os processos apresentam elevado percentual de degradação e ocasionavam um aumento em massa significativo de Na₂PTA imerso na solução. Houve aumento no rendimento da reação ao longo do tempo de exposição do PET ao meio de degradação.

No trabalho publicado por Mancini *et. al.* (1998) os resultados indicam que o número de grupos carboxílicos terminais aumentou cerca de 300% da primeira até a quinta reciclagem, indicando quebra de cadeias. Como também, indicou aumento de cristalinidade das cadeias do polímero advindas da degradação mecânica sofrida pelo polímero no processo de reciclo.

Al-Abdulrazzak *et. al.* (2002) determinaram as concentrações de grupos carboxílicos e hidroxílicos terminais em filmes de PET, sintetizados em laboratório. Os autores utilizaram o método da substituição de hidrogênios terminais por deutério. O estudo possibilitou a identificação e atribuição dos picos dos dois diferentes grupamentos. Adicionalmente, foram obtidos erros relativos entre o método de análise proposto e o método padrão em uma faixa de 3,3 a 12,0%.

Carvalho *et. al.* (2012) utilizaram hidrólise básica de PET pós-consumo para a produção de ácido tereftálico por reciclagem química e uso de catalisadores. A pureza do ácido produzido foi determinada por titulação indireta (titulação de retorno) e a degradação do PET foi calculada através da relação mássica entre a massa de PET que resultou ao final da reação e a sua massa inicial (Tabela 4). Foram testados três catalisadores em reações realizadas em

triplicata durante 5 horas a 90°C, em solução de NaOH. O catalisador facilita a despolimerização do PET pelo ataque dos ânions OH^- através de um mecanismo interfacial (Figura 21). O ácido tereftálico retorna a fase aquosa. Dentre os catalisadores testados, o HDMEA se mostrou mais viável economicamente na geração de resultados satisfatórios.

Tabela 4. Rendimentos das Reações de Hidrólise (CARVALHO *et. al.*, 2012).

Catalisador	Rendimento (%)	Degradação de PET (%)	Pureza (%)
HTMA	81,0	90,0	98,0
HDMEA	87,0	93,0	97,0
HDMBA 50%	38,0	52,0	97,0

Onde: HTMA: Brometo de hexadecil – trimetil – amônio; HDMEA: Brometo de hexadecil – dimetil – etil – amônio; HDMBA: Solução aquosa de cloreto de hexadecil – dimetil – benzil – amônio 50%.

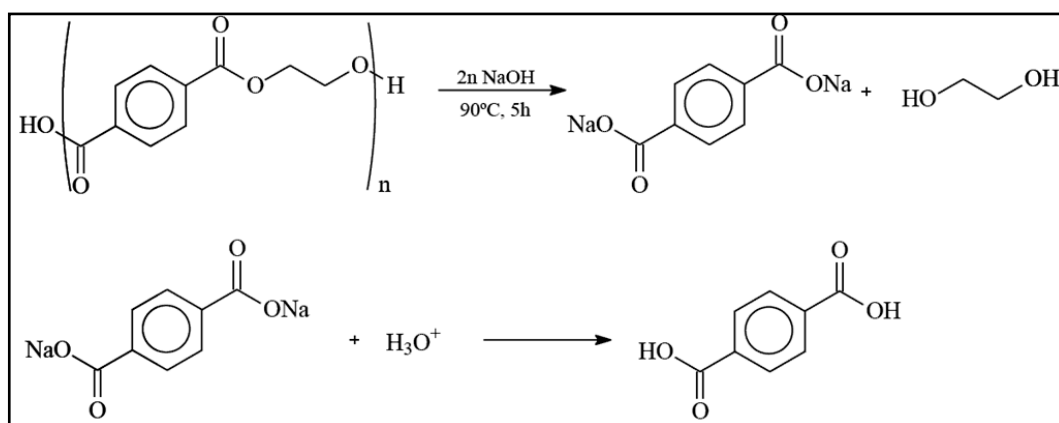


Figura 21. Reação de Hidrólise Básica do PET (CARVALHO *et. al.*, 2012).

2.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A origem da espectroscopia no infravermelho se inicia no século XIX com o trabalho pioneiro do músico e astrônomo alemão Frederick William Herschel. Essa técnica alcançou grande desenvolvimento devido à potencialidade que apresentou na caracterização e quantificação de diferentes espécies químicas. Inicialmente, devido às limitações instrumentais, os trabalhos envolvendo espectroscopia em química restringiram-se basicamente à identificação e quantificação de algumas poucas espécies químicas em casos bem específicos. Posteriormente, com o desenvolvimento de equipamentos mecânicos e ópticos mais precisos as aplicações foram ampliadas.

O desenvolvimento dos espectrofotômetros com Transformada de Fourier, da informática e a introdução de recursos matemáticos mais sofisticados, expandiram as fronteiras para as regiões espectrais no infravermelho próximo e médio. Isso desencadeou um surpreendente interesse de vários grupos acadêmicos de pesquisas, governamentais e industriais, na tentativa de desenvolver metodologias de análise, trazendo como consequência o impacto direto no crescimento da produção e produtividade industrial, redução de gastos e da quantidade de resíduos industriais. A funcionalidade e os benefícios oferecidos pela espectroscopia no infravermelho, principalmente a espectroscopia no infravermelho próximo, atualmente são incontestáveis (SKOOG *et. al.*, 2002).

A Figura 22 apresenta as principais radiações presentes na natureza. Tais radiações se diferenciam em termos de energia. As diferenças se dão em termos de comprimento de onda ou frequência de vibração.

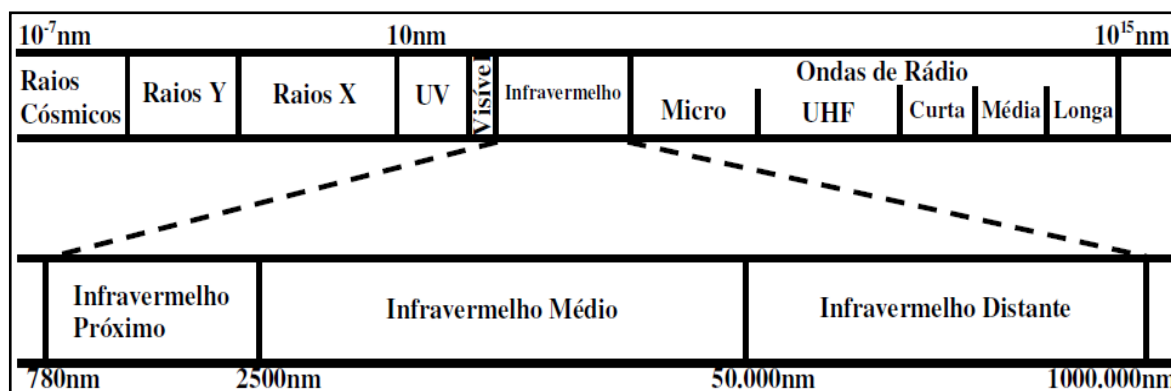


Figura 22. Espectro Eletromagnético na Região do Infravermelho (SKOOG *et. al.*, 2002).

A região espectral do infravermelho (*IR* – do inglês, *Infrared*) compreende a radiação com número de onda que varia de cerca de 12.800 a 10 cm^{-1} ou com comprimento de onda de 780 a 100.000 nm. O espectro *IR* é usualmente subdividido em infravermelho próximo (*NIR* – do inglês, *Near Infrared*), médio (*MIR* – do inglês, *Middle Infrared*) e distante (*FIR* – do inglês, *Far Infrared*). A Tabela 5 apresenta os limites aproximados para cada região espectral (SKOOG *et. al.*, 2002).

Tabela 5. Regiões Espectrais no Infravermelho (SKOOG *et. al.*, 2002).

Região	Comprimento de Onda λ (μm)	Número de Onda ν (cm^{-1})	Frequência f (Hz)	Característica
Infravermelho Próximo (NIR)	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$	Região Harmônica/Combinação
Infravermelho Médio (MIR)	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$	Região de Vibração/Rotação
Infravermelho Distante (FIR)	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$	Região de Rotação

A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas. A absorção da radiação na região do infravermelho provoca a alteração da amplitude das vibrações da molécula. Contudo, para absorver esta radiação, a molécula precisa sofrer

uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional. Moléculas homo-nucleares como O_2 , N_2 e Cl_2 não sofrem variações efetivas no momento de dipolo, consequentemente essas substâncias não absorvem na região do *NIR*.

Em geral, os espectros *NIR* estão associados a grupos funcionais que apresentam ligação muito polarizada como C–H, N–H, O–H e S–H. Esta região espectral é caracterizada por apresentar intensidade fraca, cerca de 10 a 100 vezes inferiores às observadas no *MIR* e *FIR* (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia *NIR* tem sido potencialmente aplicada à solução de diversos problemas analíticos, sendo uma realidade nos mais variados setores da cadeia produtiva. Por exemplo, o Canadá certifica o teor de proteína total dos grãos de cereais exportados utilizando medidas de espectros *NIR* diretamente nos grãos, em um procedimento que não requer mais do que alguns minutos para ser efetuado. Comparando este método com o método de referência usado para a mesma finalidade, o Método de *Kjehldal* (FEEMA, 1983), fica evidente a importância de se desenvolver metodologias analíticas, simples, baratas, que não destruam a amostra e não produzam resíduos químicos prejudiciais ao homem e ao meio-ambiente (BAIULESCU e STOICA, 2004).

Uma das vantagens do *NIR* em relação ao *MIR* é que os instrumentos operados nessa região podem ser construídos utilizando sistemas ópticos semelhantes aos que operam na região do Ultra – Violeta e Visível. Em geral, esses instrumentos são mais robustos quando comparados aos que operam na região do *MIR*, pois sua óptica é menos sensível à umidade do ar. Os instrumentos na região do *MIR* também são eficientes; entretanto, possuem um custo mais elevado (VASCONCELOS, 2011).

De acordo com a Figura 23, as vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e deformação. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na

distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Já as vibrações de deformação são caracterizadas por uma variação do ângulo entre duas ligações. As vibrações são dos tipos: deformação simétrica no plano, deformação assimétrica no plano, deformação simétrica fora do plano e deformação assimétrica fora do plano (HOLLER *et. al.*, 2009).

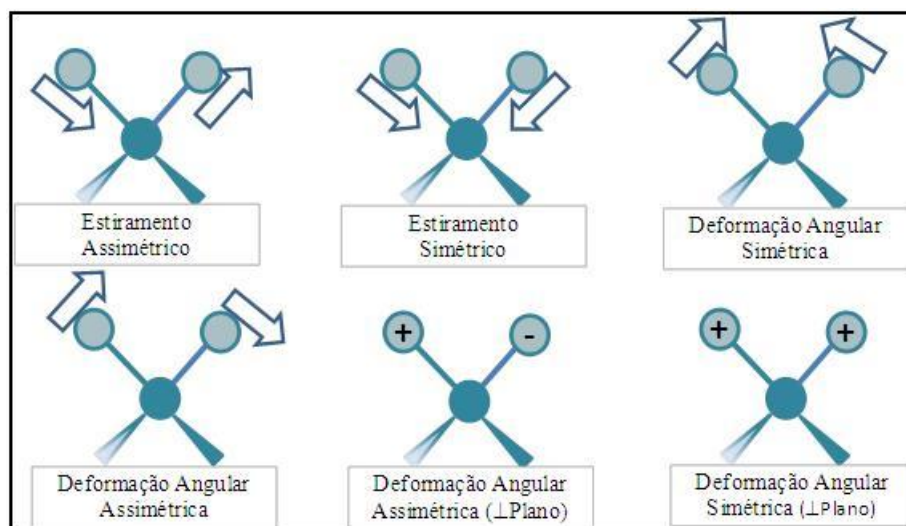


Figura 23. Modos Vibracionais das Moléculas no Infravermelho (OLIVEIRA, 2008).

Conforme observamos na Figura 23, as vibrações de estiramento ou axiais podem ser assimétricas ou simétricas, e as vibrações de deformação angular são quatro as possibilidades: descritas como tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) (SKOOG, 2002).

A Figura 24 ilustra a medida de transmitância (T) de um meio no qual incide a radiação no infravermelho. A Transmitância trata da fração da radiação incidente que é transmitida pelo meio. A Transmitância é determinada pela Equação 01.

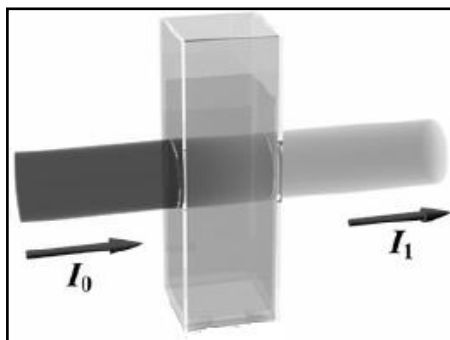


Figura 24. Feixe Infravermelho através de uma Amostra.

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (01)$$

Onde: I_0 : é a intensidade do feixe infravermelho incidente na amostra;

I_1 : é a intensidade do feixe que transpõe a amostra e é captada no detector.

A absorbância (A) de um meio, trata da fração da radiação incidente que é absorvida pelo meio. A Absorbância é determinada pela Equação 02.

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right) = -\log_{10} T \quad (02)$$

Para obtenção dos espectros no infravermelho são utilizados, em geral, os seguintes tipos de equipamentos:

- **Espectrofotômetros Dispersivos:** que empregam monocromador baseado em rede de difração;
- **Espectrômetros com Transformada de Fourier (FTIR):** que empregam um interferômetro;
- **Fotômetros Não Dispersivos:** que empregam um filtro ou um gás absorvente, que são usados para análises de gases atmosféricos em comprimentos de onda específicos.

Os espectros obtidos em equipamentos que utilizam transformada de Fourier são registrados em poucos segundos e armazenados em um computador. A relação sinal/ruído pode ser melhorada coletando-se dezenas ou centenas de interferogramas e calculando-se sua média. Além do mais, comparado com instrumentos que trabalham usando dispersão, o espectrômetro com transformada de Fourier oferece uma melhor relação sinal/ruído para uma dada resolução, uma exatidão de valores de frequência muito melhor, rapidez e melhores condições para a manipulação de dados (HARRIS, 2008).

A melhor relação sinal/ruído se deve, principalmente, ao fato de um espectrômetro com Transformada de Fourier utilizar a energia do espectro inteiro, em vez de analisar uma sequência de pequenas faixas de comprimento de onda disponibilizadas por um monocromador. A precisão na reprodução de valores de números de onda entre os espectros adquiridos permitem que os instrumentos com transformada de Fourier estabeleçam a média entre sinais a partir de múltiplas aquisições de dados, resultando em uma melhoria adicional na razão sinal/ruído (HARRIS, 2008).

Patterson e Ward (1957) iniciaram os estudos para determinar a concentração dos grupos terminais do PET através da Espectroscopia no Infravermelho. Os autores desenvolveram um método para estimar a concentração dos grupos O-H e COOH, simultaneamente a partir do espectro de transmissão de um filme de PET. A estimativa da concentração desses grupos foi baseada no número de hidrogênios terminais substituídos por deutério. Isto é possível através da aquisição de um espectro de referência de uma amostra de polímero, na qual os hidrogênios dos grupos terminais foram quantitativamente substituídos, sem afetar os prótons da cadeia principal. Deste modo, a amostra deuterada define o espectro de referência, do qual são subtraídos os espectros a serem analisados.

Zhang e colaboradores (1996) utilizaram a técnica de Patterson e Ward para a determinação da concentração de grupos terminais e a viscosidade do Poli(etilenonaftaleno-2,6- dicarboxilato) e do PET. Os autores deste trabalho também determinaram a viscosidade intrínseca através da sua relação com o massa molecular médio.

2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros. Eles podem ser estáticos, dinâmicos, destrutivos ou não destrutivos, de curta duração ou longa duração. A grande parte desses ensaios podem ser registrados por meio de curvas de Tensão - Deformação. A importância dos ensaios Tensão - Deformação deve-se às forças ou cargas a que os materiais são submetidos quando em serviço nas diversas aplicações industriais. As condições de serviços devem ser reproduzidas o mais fielmente possível em um ensaio de laboratório, de tal maneira que qualquer deformação decorrente de uma aplicação real não seja excessiva e não provoque fratura (COSTA *et. al.*, 1998).

Segundo Callister e Willian (2002), as propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas principalmente por:

1. Módulo de elasticidade de Young (E),
2. Resistência à tração máxima ou na ruptura (Força ou Tensão);
3. Resistência ao impacto.

Os comportamentos típicos tensão – deformação dos polímeros são mostrados na Figura 25, onde a curva (A) representa o comportamento de polímeros frágeis, que apresentam ruptura na região elástica; a curva (B) caracteriza uma região inicial elástica, seguida por escoamento e por uma Região de Deformação Plástica até atingir a Ruptura; a curva (C) é

totalmente elástica, típica das borrachas e é característica da classe dos elastômeros⁴ (CALLISTER e WILLIAM, 2002).

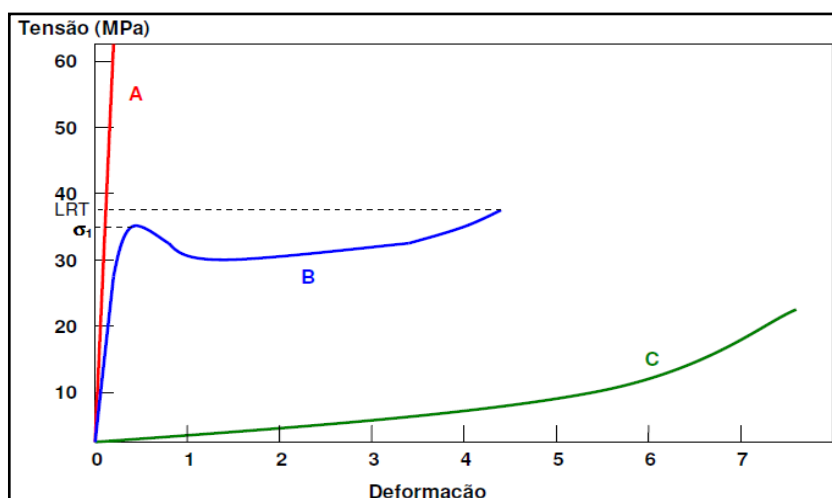


Figura 25. Gráfico Tensão – Deformação para Materiais Poliméricos. LRT: Limite de Resistência na Ruptura. (A) Polímeros Frágeis; (B) Região Inicial Elástica, seguida por Escoamento e região de Deformação Plástica; (C) Região Totalmente Elástica.

Um dos ensaios mecânicos mais comuns é o de tração (Figura 26). Neste, a amostra é deformada ao longo do eixo longitudinal, usualmente até a fratura e deformada ao longo do eixo longitudinal (TEIXEIRA, 2010).



Figura 26. Máquina Universal para Ensaio de Tração de Materiais Poliméricos.

⁴**Elastômeros:** polímeros que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retomando ao comprimento original rapidamente depois de retirado o esforço (CALLISTER e WILLIAM, 2002).

O grau até onde um polímero se deforma depende da magnitude da tensão imposta. A Tensão (σ) é definida pela Equação 03.

$$\sigma = F / A_o \quad (03)$$

Onde:

- F é a força aplicada, [lbf ou N];
- A_o é área da seção transversal, [in² ou m²].

A Deformação (ε) é definida de acordo com a Equação 04.

$$\varepsilon = [(l_i - l_o) / l_o] = \Delta l / l_o \quad (04)$$

Na qual:

- l_o é o comprimento inicial [mm];
- l_i é o comprimento instantâneo.

A quantidade $l_i - l_o$ é denotada como Δl e é a Elongação de Deformação (TEIXEIRA, 2010).

A tensão e deformação são proporcionais entre si através da Equação 05.

$$\sigma = E \varepsilon \quad (05)$$

Esta é conhecida como a lei de Hooke e a constante de proporcionalidade E (em PSI ou MPa) é o módulo de elasticidade de Young. Este módulo pode ser pensado como a rigidez ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior o módulo, tanto mais rígido é o material, ou menor é a deformação elástica que resulta da aplicação de uma dada tensão (CANEVAROLO, 2006).

O PET é um polímero com alto valor de módulo de Young (E). Em alguns processos o polímero é acrescido de aditivos ou misturado a outros polímeros de modo a criar uma blenda com a ductilidade⁵ desejada.

As características físicas e mecânicas de produtos de PET dependem de uma combinação de variáveis que inclui as características do material, sua composição, cristalinidade, orientação molecular decorrente do processo e tensões internas geradas durante a fabricação. Como um polímero cristalizável, o PET apresenta uma grande dependência de suas propriedades com as condições de processamento (CANEVAROLO, 2006).

O PET apresenta o grau de cristalinidade que pode variar desde completamente amorfo até quase inteiramente cristalino. Quando submetido ao ensaio de tração, ele apresenta o alinhamento das cadeias seguido do aumento da resistência a ruptura e diminuição do alongamento até a cisão (quebra) das cadeias (Figura 27).

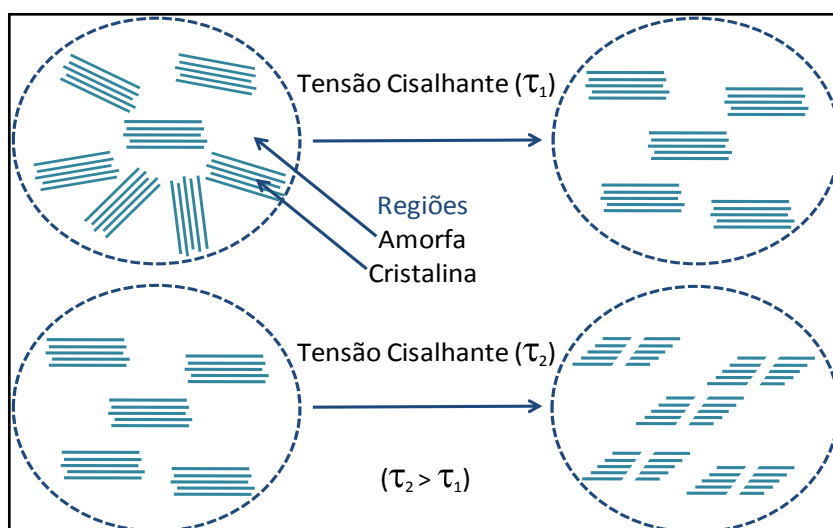


Figura 27. Cadeias do PET Submetidas ao Ensaio de Tração.

⁵ **Ductilidade:** é a medida do grau de deformação plástica que foi sustentada até a fratura.

Nos estudos realizados por Alano (2009) foram comparados os valores de Resistência a Tração e Alongamento na Ruptura de quatro corpos de prova retirados de garrafas PET novas e de garrafas PET recicladas, como mostra a Tabela 6. A partir dessa simples análise estudada já é possível observar uma redução do Alongamento até a ruptura das garrafas recicladas, indicando que o material reciclado apresenta início de degradação comparável a garrafa de PET virgem. Os valores quanto às aplicações das garrafas recicladas em termos de resistência até a ruptura são aceitáveis, visto que não houve mudança estatisticamente significativa em sua resistência à ruptura.

Tabela 6. Comparação das Propriedades Mecânicas do PET Novo e Reciclado (ALANO, 2009).

Resistência a Ruptura (MPa)		Alongamento (%)	
PET virgem	PET Reciclada	PET virgem	PET Reciclada
1 150,4	1 154,6	1 12,4	1 5,0
2 132,3	2 156,1	2 9,9	2 4,7
3 151,8	3 161,6	3 10,0	3 4,5
4 168,7	4 154,0	4 12,0	4 5,8
Média 150,8±14,9	Média 156,6±3,5	Média 11,1±1,3	Média 6,6±3,6

De acordo com o trabalho publicado por Teófilo *et. al.* (2009), a análise de Resistência à Tração do PET é relatada após serem submetidas a vários agentes químicos (metanol, etanol, propanol, butanol e sem solvente), conforma mostra a Tabela 7.

Além do mais, Teófilo (2009) avalia o efeito da solução de Hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações nas propriedades mecânicas do PET, como mostra a Figura 28. Observam-se as reduções em suas propriedades mecânicas. Já os demais fluidos, mostrados na Tabela 7, apesar de não terem efeito significativo nas propriedades do PET, resultou em alterações drásticas em sua aparência superficial.

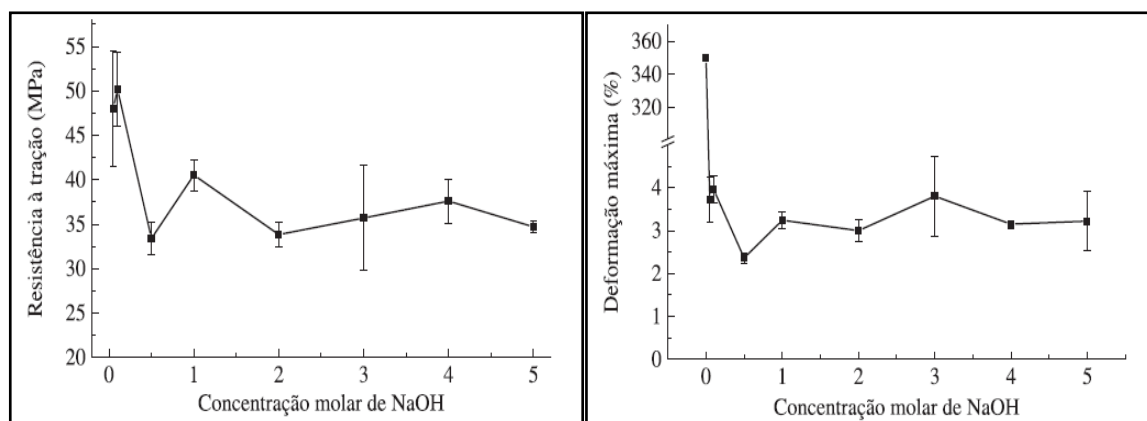


Figura 28. Propriedades Mecânicas do PET em Função da Concentração de NaOH (TEÓFILO, 2009).

Fica evidenciado no trabalho de Teófilo (2009) que o NaOH é muito mais agressivo para o PET que os agentes anteriormente reportados (séries de alcoóis), mostrados na Tabela 7. Todas as amostras romperam com níveis baixos de deformação, indicando a ocorrência de fratura frágil do material em todas as concentrações estudadas, além de uma redução na resistência à tração.

Tabela 7. Propriedades Mecânicas do PET sem Solvente e em Contato com Metanol, Etanol, Propanol e Butanol (TEÓFILO, 2009).

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Deformação (%)
Sem solvente	52,77 ± 1,94	>350
Metanol	52,41 ± 0,60	>350
Etanol	49,81 ± 0,24	>350
Propanol	48,52 ± 1,37	>350
Butanol	49,73 ± 0,95	>350

* Todos os testes foram interrompidos com 350% de Deformação devido à limitação de deslocamento das garras do equipamento.

De acordo com Mancini *et. al.* (1998) há uma variação crescente no módulo de elasticidade de Young, em amostras obtidas de garrafas PET pós-consumo, após sofrerem reciclagem (Figura 29). Eles constataram que isto ocorre devido ao aumento da fase cristalina na matriz polimérica ao longo das reciclagens (fase cristalina acarreta maior rigidez que a fase amorfa).

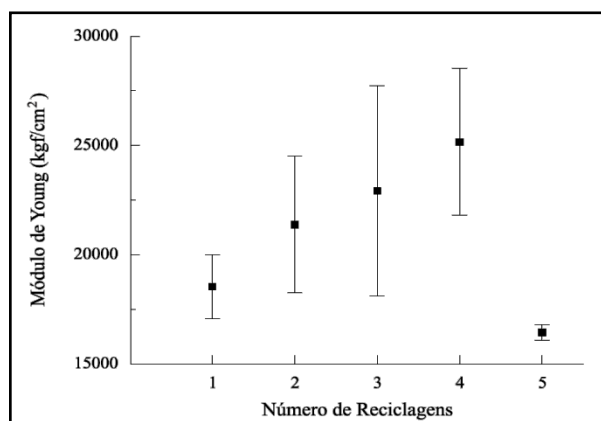


Figura 29. Medidas do Módulo de Young das amostras Provenientes de Garrafas PET em Função do Número de Reciclagens (MANCINI, *et. al.*, 1998).

2.8 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Para utilização adequada dos polímeros virgens ou reciclados, é muito importante conhecer as suas propriedades térmicas, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade e transição vítrea, com base em estudos que fundamentem a sua história térmica. A análise térmica é definida como um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física é medida enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. Entretanto, uma definição mais recente aprovada pela *International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), afirma que a Análise Térmica (TA) é o estudo das relações entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (BANNACH e PERPÉTUO, 2011).

Medindo-se o calor liberado ou absorvido pelo polímero, várias propriedades podem ser determinadas e utilizadas para caracterizar uma amostra. A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial DSC (do inglês, *Differential Scanning Calorimeter*) consiste em submeter uma amostra a um aquecimento e resfriamento controlado para medição do fluxo de calor diferencial, com registro das variações de entalpia do polímero. As transições que geram modificações em curvas DSC são de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem

apresentam variação de entalpia que pode ser endotérmica ou exotérmica, o que origina a formação de picos. As de segunda ordem são caracterizadas pela variação de capacidade calorífica, contudo, não há variação de entalpia, como o caso da transição vítrea, nas quais aparece como uma mudança na linha base. Essas transições apresentam-se como um deslocamento de linha de base em forma de “S” (CANEVAROLO, 2006).

A Figura 30 mostra a curva de aquecimento com as transições de temperaturas típicas do poli(tereftalato de etileno)-PET em diferentes velocidades de aquecimento.

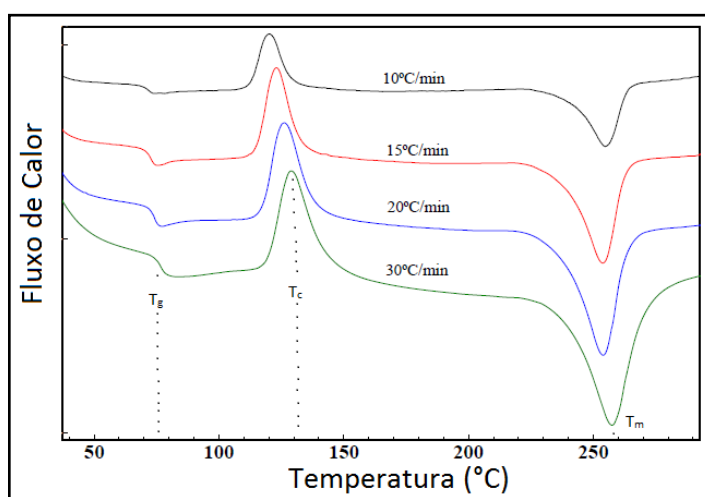


Figura 30. Curva Térmica DSC do PET em Diferentes Taxas de Aquecimento. T_g – Temperatura de Transição Vítrea; T_c – Temperatura de Cristalização; T_m – Temperatura de fusão (RABELLO e WELLEN, 2008).

O PET é um polímero semicristalino e como tal tem suas propriedades dependentes do grau de cristalinidade que atinge após a transformação, até 40%. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior a rigidez, maior a resistência térmica e menor a transparência. A temperatura de transição vítrea é em torno de 75°C (faixa de 70-120°C), logo é rígido à temperatura ambiente e flexível acima de 75°C (MANO, 1991).

O PET pode ser obtido em linha de produção tanto no estado semicristalino (quando o resfriamento é lento a partir do “melt”) ou no estado amorfo (quando o resfriamento é brusco, aplicado um choque térmico). Mesmo no estado amorfo do PET as moléculas são facilmente cristalizáveis. Se o produto for aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea (onde as moléculas adquirem mobilidade) poderá haver um rearranjo molecular e ocorrer cristalização a frio e, ocorre a partir do estado sólido (amorfo) e não a partir do melt como na cristalização normal de outros polímeros (RABELLO e WELLEN, 2008).

A estrutura amorfa confere à embalagem de PET a transparência desejada e flexibilidade suficiente para garantir boa resistência ao impacto, que é sensivelmente melhorada pela bi-orientação durante o processo de fabricação. Algumas propriedades são fundamentais para a aplicação do PET em sua fabricação, quais sejam: viscosidade intrínseca (peso molecular), cristalinidade (grau e velocidade de cristalização) e temperatura de transição vítrea (T_g). No que se refere ao processamento, a velocidade de resfriamento que determina o grau e a distribuição da cristalinidade e, o grau de estiramento são fatores importantes para a resistência ao impacto das embalagens (MANO, 1991).

Torres *et. al.* (2000) realizaram a comparação das propriedades térmicas (transição vítrea, ponto de fusão e cristalinidade) e mecânicas (módulo elástico de Young, alongamento na ruptura e resistência ao impacto) do poli(tereftalato de etileno) pós-consumo com as do polímero virgem. Foram estudados dois tipos de sucatas: PET reciclado homogêneo obtido de depósitos de garrafas e, outro heterogêneo cheio de contaminantes como PVC e colas. Eles descobriram que a presença de contaminantes e de umidade facilitam a cristalização do PET reciclado em relação ao PET virgem e induz a clivagens de cadeias durante a fusão. O PET virgem exibiu um comportamento dúctil (alongamento na ruptura $> 200\%$) enquanto que o PET pós-consumo exibiu um frágil (alongamento na ruptura $< 10\%$).

Curti e Ruvolo (2008) caracterizaram PET reciclado a partir de flocos (*flakes*) de garrafas, os quais tinham diferentes absorções de água. Eles realizaram uma série de caracterizações por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com acessório de Reflectância Atenuada (FTIR-ATR). Eles concluíram que quanto maior a absorção de água pelo floco de PET reciclado maior é a atividade hidrolítica, levando à formação de grupos polares e de cadeia menor na superfície do polímero, além de causar aumento na reatividade em meio alcalino durante reações de despolimerização.

Freire *et. al.* (1998) avaliaram a estabilidade térmica de embalagens de poli(tereftalato de etileno)-PET e a determinação de oligômeros. Pequenas variações foram verificadas na distribuição dos oligômeros unicamente nas amostras aquecidas a 230°C, o que sugere estabilidade térmica do PET nas condições de aquecimento utilizadas. Os resultados obtidos na pesquisa indicam que o uso do polímero é adequado para utilização como material de embalagem para alimentos a serem aquecidos em fornos convencionais ou de microondas.

Badía *et. al.* (2009) aplicaram análises térmicas como ferramenta de controle de qualidade para avaliar as degradações termo-mecânicas no processo de reciclagem do poli(tereftalato de etileno). As reciclagens mecânicas do PET foram simuladas por muitos processos de degradação termo-mecânica. Utilizou-se a análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como técnica capaz de informar a qualidade do polímero em seus diferentes graus de degradação.

Brandrup *et. al.* (1980) descreveram a transição vítrea para uma amostra de PET não cristalina de 75 °C (temperatura inicial). No entanto, segundo Khanna e Kuhn (1997) este valor é de 67 °C para amostras não cristalinas, mostrando que estes valores podem variar ligeiramente de autor para autor, dependendo, é claro, das condições experimentais utilizadas.

2.9 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é uma área da química destinada à análise de dados de natureza multivariada. Os instrumentos analíticos atuais têm a capacidade de produzir rapidamente um grande número de respostas, gerando a necessidade de métodos matemáticos e estatísticos mais robustos para tratar os dados gerados. A quimiometria tem grande impacto no campo da espectroscopia. Atualmente, existe uma grande variedade de instrumentos analíticos comerciais nos quais já estão aplicados e incorporados modelos empíricos de natureza multivariada para a resolução de uma infinidade de problemas de medição (ROMÃO e DE PAOLI, 2009).

De acordo com Barros *et. al.* (2006), a quimiometria pode ser considerada como um dos principais fatores que contribuíram para a difusão da espectroscopia NIR como uma poderosa ferramenta de análise em diversas aplicações qualitativas e quantitativas.

2.9.1 A Estatística Multivariada

A Estatística Multivariada consiste em um conjunto de métodos estatísticos utilizados em situações nas quais várias variáveis são medidas simultaneamente, em cada elemento amostral. Basicamente, ela se divide em dois grupos:

- (a) **Primeiro:** consistindo em técnicas exploratórias de simplificação da estrutura de variabilidade dos dados, como: análise de componentes principais, análise fatorial, análise de correlações canônicas, análises de agrupamentos, análise discriminante e análise de correspondência;
- (b) **Segundo:** consistindo em técnicas de inferência estatística, como: métodos de estimação de parâmetros, testes de hipóteses, análise de variância, de covariância e de regressão multivariadas (MINGOTI, 2007).

Em linhas gerais, os métodos de estatística multivariada são utilizados com o propósito de simplificar ou facilitar a interpretação do fenômeno que está sendo estudado (MINGOTI, 2007).

Os valores discrepantes (*outliers*) podem afetar os resultados finais da análise estatística. Logo, é fundamental que seja realizada uma análise exploratória de dados, na tentativa de identificar pontos desse tipo. Caso eles existam deve-se verificar se são provenientes de erros de mensuração ou digitação. Se estiverem errados e os valores puderem ser corrigidos, deve-se proceder a correção. Caso o erro exista e não possa ser corrigido, esses elementos deverão ser eliminados do banco de dados. Se, porventura, as observações discrepantes não forem provenientes de erros, o pesquisador deverá fazer uma análise cuidadosa, tentando avaliar o grau de influência dessas observações em seus resultados finais. Cabe salientar que é possível que uma observação seja considerada como um ponto discrepante em termos multivariados e não o seja em termos univariados. Uma abordagem mais profunda pode ser vista nos trabalhos realizados por Johnson (1998) e Hawkins (1980).

2.10 MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE DADOS ESPECTRAIS

O pré-processamento pode ser definido como qualquer manipulação matemática dos dados realizada antes da construção dos modelos. Em geral, as técnicas de pré-processamento são empregadas a dados espectrais (por exemplo, espectros *NIR*) visando remover ou reduzir fontes de variação sistemática ou aleatória que não estejam relacionadas ao problema químico de interesse. Tais variações podem ocorrer devido à instabilidade do instrumento, ao espalhamento da radiação durante a realização das medidas, ou ainda devido à variabilidade das propriedades físicas das amostras (BEEBE *et al*, 1998).

As técnicas de pré-processamento de dados podem ser aplicadas tanto às amostras quanto às variáveis. Dentre as técnicas de pré-processamento aplicadas às amostras tem-se:

normalização, ponderação, suavização, correção de linha de base, correção multiplicativa de sinal (*MSC*) e variação normal padrão (*SNV*). Já as técnicas mais comuns aplicadas às variáveis são: centralização dos dados na média, escalonamento e autoescalonamento (BEEBE *et al*, 1998).

A suavização é um método utilizado para reduzir matematicamente ruídos aleatórios de alta frequência a fim de aumentar a relação sinal/ruído. Para esse procedimento existem diferentes filtros digitais, tais como: média móvel, *Savitzky-Golay*, transformada de Fourier e transformada *Wavelet* (BEEBE *et al*, 1998).

A ideia básica da suavização com filtro média móvel é a divisão do sinal analítico em uma série de intervalos de tamanho n (janela), de modo sequencial e ponto a ponto. Posteriormente é feita uma substituição do valor do ponto central do intervalo pelo valor médio. Apesar de simples, o uso dessa técnica pode distorcer picos estreitos levando a perda de informação útil, uma vez que a suavização se dá pela média entre os pontos do sinal. Sendo assim, sua aplicação fica reduzida a espectros compostos por bandas largas, nos quais a largura do intervalo necessário para a redução do ruído não é crítica (BEEBE *et al*, 1998).

O filtro de *Savitzky-Golay* é menos sensível ao tamanho do intervalo utilizado, pois, nesse caso, um polinômio de baixa ordem é ajustado aos pontos de uma janela (intervalo) pelo método dos mínimos quadrados. Esta característica possibilita que o método seja aplicado a sinais analíticos com picos estreitos, apresentando resultados superiores aos obtidos pela média móvel. Entretanto, se o número de pontos da janela for elevado, picos podem ser removidos e os remanescentes distorcidos (CERQUEIRA *et al*, 2001).

A primeira derivada é uma das técnicas de pré-processamento mais utilizado para corrigir variações de linha de base em espectros *MIR/NIR*, pois remove deslocamentos constantes de linha de base, além de possibilitar uma melhor visualização de picos existentes nos

sinais originais. Entretanto, o uso dessa técnica provoca, no caso de espectros, uma diminuição na relação sinal/ruído, tornando-se necessário o uso de filtros de suavização, tais como *Savitzky–Golay* citado anteriormente (DE LIRA, 2010).

A correção de linha de base é outro tipo de pré – processamento que pode ser aplicada para minimizar variações sistemáticas de linha de base. Nesse procedimento o espectro pré-processado é obtido subtraindo-se os dados originais a partir de uma função de linha de base, a qual pode ser uma função linear. Essa ferramenta também pode ser associada a técnicas de suavização para minimização do ruído, tais como: filtro de média móvel e polinômio móvel com filtro de *Savitzky–Golay* citadas anteriormente (BEEBE *et al*, 1998).

É importante salientar que a escolha da técnica de pré-processamento é uma etapa crítica da modelagem, pois a mesma pode influenciar tanto positiva quanto negativamente no desempenho do modelo. Desse modo, para que se execute um bom pré – processamento é necessário que haja uma interação entre a técnica utilizada e o reexame dos dados originais, além do conhecimento da natureza dos dados, bem como do processo químico ou físico do sistema em estudo (BEEBE *et al*, 1998).

O método da correção multiplicativa de sinal (MSC) é um método utilizado quando ocorrem variações multiplicativas nos espectros *NIR* obtidos, sendo muito utilizado em leituras como reflectância difusa, pois corrige o efeito da dispersão da luz, causada pela falta de homogeneidade das amostras (SABIN *et. al.*, 2004). Consiste no cálculo de um espectro médio referente a todos os espectros presentes no conjunto de calibração. Posteriormente, cada espectro da amostra i (x_i) é transformado de acordo com Equação 06, onde x_i' representa o espectro transformado para a amostra i e os coeficientes u e v são escolhidos de modo a que a diferença entre o espectro transformado e o espectro médio seja mínima (CONZEN, 2006).

$$\mathbf{x}'_i = u + v\mathbf{x}_i \quad (06)$$

No desenvolvimento dos modelos de calibração, tem-se observado que este método MSC reduz o número de fatores necessários, simplificando o modelo de calibração e aumenta a linearidade (NAES *et. al.*, 2002).

A variação Normal Padrão SNV é, também, um dos algoritmos de normalização mais utilizados para minimizar interferências causadas pelo tamanho de partículas e diferenças de densidade das amostras. Inicialmente, um espectro é composto por duas informações, a intensidade e a estrutura, contudo após a normalização muita informação é perdida, permanecendo apenas a informação estrutural (CONZEN, 2006). O método SNV é calculado por meio da Equação (07), ele transforma o valor do espectro original i em $\mathbf{x}'_i$. O valor $\mathbf{x}_i$ representa o espectro da amostra i inicial, m_i representa a média das leituras espectrais para a amostra i e s_i representa o desvio padrão para estas mesmas leituras (NAES *et. al.*, 2002).

$$\mathbf{x}'_i = \frac{\mathbf{X}_i - m_i}{s_i} \quad (07)$$

Este método tem como princípio centrar cada espectro em torno de zero, por subtração da média (ajuste aditivo) e divisão pelo desvio padrão (ajuste multiplicativo) em todos os pontos do espectro, pode ser considerado por esta razão, semelhante ao método MSC, embora a determinação dos ajustes seja realizada de modo diferente, diferindo também no fato de utilizar apenas os dados referentes a um só espectro e não a todo o conjunto de espectros.

Embora o método SNV embora melhore a precisão dos resultados, não simplifica o modelo matemático, e também não reduz as interferências sistemáticas (NAES *et al.*, 2002).

Tal como referido anteriormente, os pré-tratamentos MSC e SNV são semelhantes. Deste modo é representado na Figura 31 um exemplo concreto para um mesmo conjunto de

espectros originais, os dois métodos de pré-tratamento de modo a evidenciar o seu resultado final, verificando-se que ocorrem somente diferenças no tipo de escalonamento dos espectros.

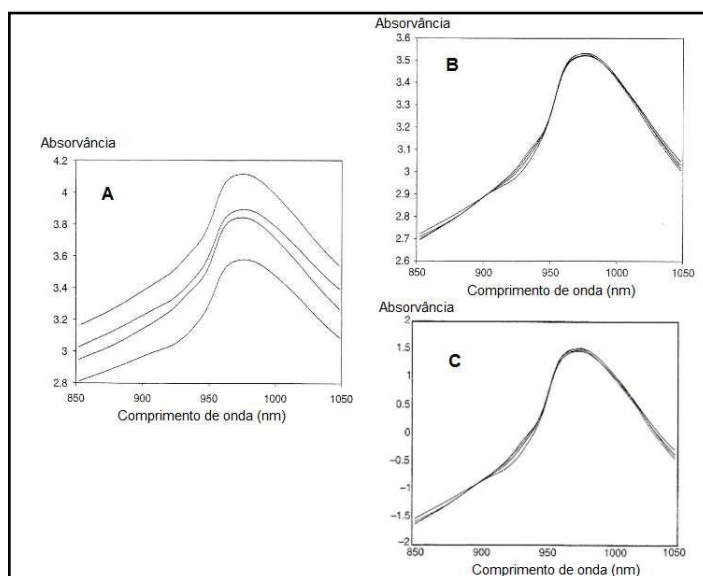


Figura 31. (A) Espectros Originais; (B) Após MSC; (C) Após SNV (NAES *et. al.*, 2002).

2.10.1 Reconhecimento de Padrões

As técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões (RP) utilizam ferramentas matemáticas e estatísticas que permitem explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas, e assim, verificar a existência de similaridades e diferenças entre as amostras que estejam relacionadas diretamente a sua composição química. Entre as técnicas de RP têm-se as não supervisionadas:

1. Análise de Componentes Principais (*PCA*);
2. Análise de Agrupamentos Hierárquicos (*HCA*).

Essas são utilizadas apenas para examinar similaridades ou diferenças entre amostras, bem como para identificar a formação de padrões no espaço multidimensional. Além dessas, tem-se as técnicas supervisionadas, como:

1. Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (*SIMCA*);

2. Método do K-ésimo Vizinho mais Próximo (*KNN*);
3. Análise Discriminante Linear (*LDA*).

Essas são utilizadas para classificação de amostras ou agrupamento em classes de acordo com suas características físicas e químicas (CORREIA *et al*, 2007).

A *PCA* é uma das ferramentas chave da análise estatística multivariada, como uma sofisticada técnica amplamente utilizada na redução das dimensões, ela fornece uma observação visual do banco de dados (DONG *et. al.*, 2012).

Através do método *PCA*, pode-se detectar padrões ou agrupamento de amostras com características semelhantes; estabelecer quais variáveis são correlacionadas ou redundantes e observar amostras anômalas (ADAMS, 1995).

A *PCA* é uma ferramenta exploratória projetada por Karl Pearson (PEARSON, 1901), que consiste em uma manipulação matemática da matriz de dados a fim de representar as variações presentes em muitas variáveis através de um número menor de fatores, preservando o máximo de informação (CORREIA e FERREIRA, 2007). Isso é possível pela combinação linear das variáveis originais, constituindo um novo sistema de eixos ortogonais entre si, denominados componentes principais (*PC*), fatores ou variáveis latentes (*VL*) (FERREIRA *et al*, 1999). As coordenadas das amostras no novo sistema de eixos das *PC*'s são chamadas de escores. A contribuição que cada variável original exerce sobre uma determinada *PC* é denominada peso (*loading*), que pode ser definida como sendo o cosseno do ângulo entre o eixo da variável e o eixo da *PC*. Assim, cada amostra passa a ser representada por um ponto no espaço multidimensional, do qual é possível extrair informações sobre a mesma e/ou sobre agrupamentos ou classes que apresentem características semelhantes (CORREIA *et al*, 2007).

Assumindo N números de PC's extraídas no total, serão obtidos N vetores com ordem decrescente de informação. As primeiras PC's têm o máximo de informação expressa em variância (Figura 32). Então, espera-se que os gráficos de PC's construídas em duas ou três dimensões sejam suficientes para avaliar a distribuição dos dados (DONG *et. al.*, 2012).

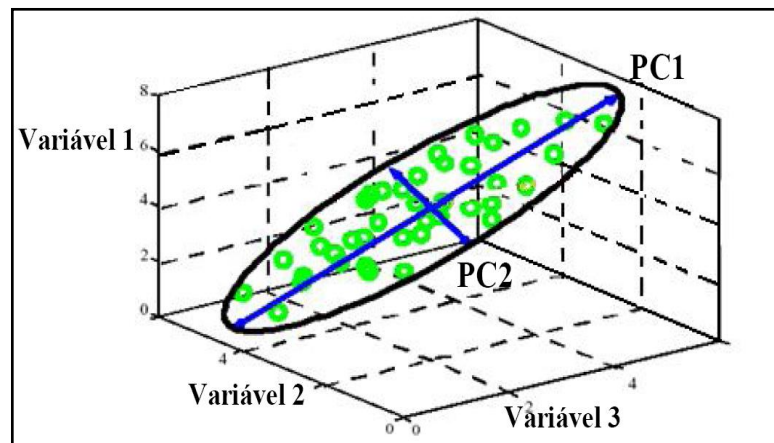


Figura 32. Distribuição Espacial das Duas Primeiras PC's (OLIVEIRA, 2008).

Os cálculos das componentes principais estão relacionados com a determinação de *autovetores* e *autovalores*, que são extraídos de $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$, onde $\mathbf{X}$ é a matriz contendo os dados em várias dimensões. Os autovalores (λ) mostram o quanto de variabilidade cada fator remove da matriz $\mathbf{X}$. Os escores são denotados pela matriz $\mathbf{T}$. Os *loadings* (linhas de $\mathbf{p}$) são os autovetores do produto da matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$. Significa que todo $\mathbf{p}$ satisfaz a Equação (08).

$$(\mathbf{X}^T\mathbf{X})\mathbf{p} = \lambda\mathbf{p} \quad (08)$$

Para ilustrar o significado dos vetores $\mathbf{t}$ (*scores*) e $\mathbf{p}$ (*loadings*) a Figura 33 mostra no plano bidimensional, duas variáveis x_1 e x_2 . Os *scores* são as projeções das amostras na direção da componente principal e os *loadings* são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável (GELADI e KOWALSKI, 1986).

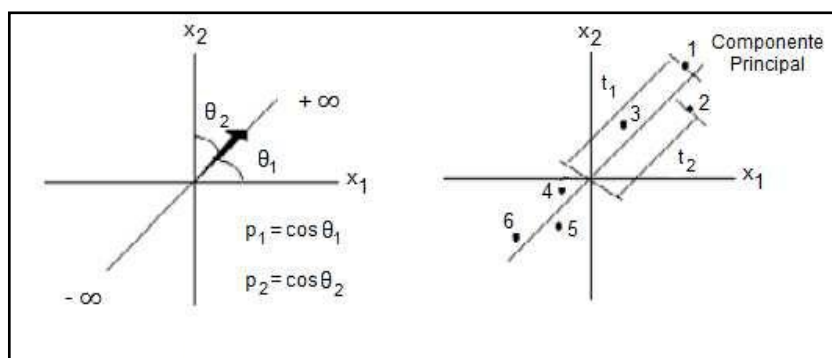


Figura 33. Representação das PC's no plano bidimensional (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Entretanto, vale salientar que a *PCA* permite apenas a realização de uma análise exploratória dos dados. Para classificar uma amostra futura como pertencente a um ou mais agrupamentos inicialmente caracterizados utilizam-se técnicas de RP supervisionados, (PONTES, 2009).

2.11 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

Atualmente, os métodos analíticos quantitativos para o controle de produtos e processos utilizam técnicas instrumentais. Entretanto, o sinal instrumental fornece uma resposta indireta, por isso são utilizadas funções matemáticas que relacionam o sinal instrumental e a propriedade de interesse. A relação entre o resultado da medida instrumental com a propriedade de interesse é conhecida como calibração. Quando se tem apenas um valor escalar para cada amostra a calibração é dita de ordem zero ou univariada. Entretanto, quando os dados referentes a uma amostra podem ser arranjados na forma de um vetor ou matriz a calibração é classificada como de primeira ordem e de segunda ordem, respectivamente, também conhecidas como calibração multivariada (PASQUINI, 2003).

A calibração multivariada é provavelmente a área da Quimiometria que tem atraído um maior interesse em aplicações da espectrofotometria na região do infravermelho (SENA *et. al.*, 2000). O propósito da calibração é estabelecer uma relação matemática quantitativa

entre os dados de saída de um instrumento e o parâmetro físico ou químico de interesse previamente determinado por uma técnica independente (FERREIRA *et al*, 1999).

O processo geral de calibração consiste basicamente em três etapas: calibração, validação e previsão. A etapa de calibração estabelece um modelo matemático, obtido relacionando-se a matriz de dados das variáveis medidas (matriz **X**), por exemplo, espectros no infravermelho, com a matriz de dados das propriedades de interesse determinados por um método de referência (matriz **Y**). Na etapa de validação, o modelo é avaliado utilizando-se ferramentas estatísticas de diagnóstico. Por fim, o modelo validado é aplicado para prever propriedades de amostras desconhecidas, que possuam a mesma natureza das amostras do conjunto de calibração, a partir do seu sinal espectral (PERALTA-ZAMORA *et al*, 1997; FERREIRA *et al*, 1999).

A organização dos dados espectrais na calibração multivariada pode ser representada na forma de uma matriz **X**, de dimensão $n \times m$, na qual as linhas representam às amostras cujos espectros foram registrados e as colunas as variáveis (comprimentos ou números de onda). O vetor **y** com dimensão n representa o parâmetro de interesse (Equação 09).

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix} \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (09)$$

X= Matriz de variáveis espectrais;

y= vetor contendo os valores do parâmetro de interesse obtidos pelo método de referência.

Durante a construção dos modelos de calibração multivariada, geralmente utiliza-se o método de validação cruzada completa para estabelecer a dimensionalidade do modelo. Na validação cruzada, uma amostra do conjunto de calibração é removida e um novo modelo é

construído com os dados restantes. A amostra que foi removida tem seu valor previsto pelo modelo e um erro de calibração é calculado. Esse processo é repetido para cada amostra até que cada uma delas tenha sido excluída em algum momento (FERREIRA *et al*, 1999). A raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (*RMSECV*) é um dos parâmetros utilizados para avaliar a eficiência dos modelos calibração, conforme descrito pela Equação 10 (BEEBE *et al*, 1998).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{cal}} (y_{i,cal} - \hat{y}_{i,cal})^2}{n_{cal}}} \quad (10)$$

Onde n_{cal} é o número de amostras do conjunto de calibração, $y_{i,cal}$ é o valor do parâmetro de interesse da i -ésima amostra do conjunto de calibração e $\hat{y}_{i,cal}$ é o valor do parâmetro estimado pelo modelo.

A capacidade preditiva do modelo de calibração pode ser avaliada através de amostras que não participaram da etapa de construção dos modelos (conjunto de validação externa). Uma figura de mérito bastante utilizada para esse fim é a raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (*RMSEP*), conforme descrito na Equação 11 (BEEBE *et al*, 1998).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{prev}} (y_{i,prev} - \hat{y}_{i,prev})^2}{n_{prev}}} \quad (11)$$

Onde n_{prev} é o número de amostras do conjunto de previsão (ou validação externa), $y_{i,prev}$ é o valor do parâmetro de interesse da i -ésima amostra do conjunto de previsão e $\hat{y}_{i,prev}$ é o valor do parâmetro estimado pelo modelo.

Existem vários métodos matemáticos para realização da calibração multivariada, tais como: a Regressão Linear Múltipla (*MLR*), a Regressão por Componentes Principais (*PCR*) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*PLS*) (PERALTA-ZAMORA *et al*, 1997).

Entre os métodos citados, a *MLR* é considerada a mais simples e de fácil interpretação, pois utiliza as variáveis originais na obtenção dos modelos (BEEBE *et al*, 1998). Nesse método, cada variável dependente do vetor, $\mathbf{y}$, é expressa como uma combinação linear das variáveis independentes da matriz $\mathbf{X}$ por intermédio da Equação 12.

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (12)$$

Onde $\mathbf{b}$ é o vetor dos coeficientes de regressão e $\mathbf{e}$ o vetor dos resíduos. O vetor dos coeficientes lineares é estimado, na etapa de calibração, utilizando os critérios dos mínimos quadrados, que minimiza o vetor dos resíduos ($\mathbf{e} = \mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b}$) e é calculado pela Equação 13.

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (13)$$

As estimativas para a previsão dos parâmetros de interesse de amostras desconhecidas de mesma natureza das amostras de calibração podem ser obtidas de acordo com a Equação 14.

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}^* \mathbf{b} \quad (14)$$

Onde $\mathbf{X}^*$ é a matriz de dados para as novas amostras.

Apesar da simplicidade do método, o mesmo apresenta alguns problemas que limitam sua aplicação. Um desses problemas é que o número de variáveis deve ser menor que o número de amostras. Caso contrário, a matriz $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})$ não poderá ser invertida e a solução não existirá. Outro problema é a colinearidade, pois o cálculo de $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ só poderá ser realizado

se o determinante da inversa for diferente de zero. Portanto, se há colunas em X que são colineares, ou seja, se as variáveis forem redundantes, o $\det[(X^T X)^{-1}]$ é zero ou próximo deste valor, causando problemas de instabilidade numérica e propagação de erros na determinação de y (SENA *et al*, 2000).

Em função disso, torna-se necessário o uso de algoritmos matemáticos para selecionar as variáveis relevantes para o parâmetro de interesse (DE LIRA *et. al.*, 2010).

Uma alternativa é realizar uma análise de componentes principais: selecionar A componentes que representem bem a variabilidade dos dados e fazer a regressão nos escores nas componentes. Este procedimento (regressão em componentes principais, PCR) elimina a colinearidade já que as componentes são ortogonais e torna o número de variáveis menor que o número de amostras (selecionando-se apenas A componentes).

O PLS (Figura 34) é o método mais usado em calibração multivariada e difere do *PCR* por usar tanto a informação da matriz de dados X , como também do vetor y (ou da matriz Y , no caso do PLS2) no cálculo das variáveis latentes. O *PLS2* é uma versão do método *PLS*, no qual várias variáveis (ou parâmetros) Y são modeladas simultaneamente (BEEBE *et al*, 1998).

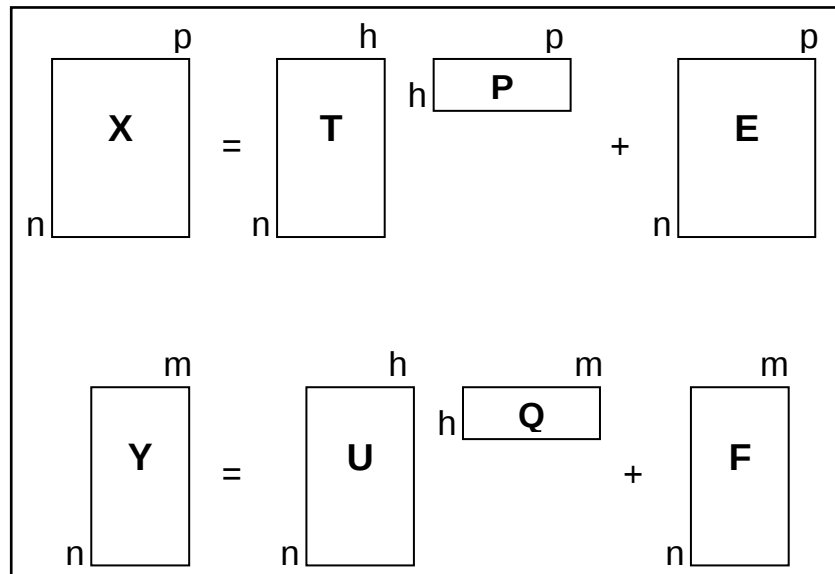


Figura 34. Decomposição em Variáveis Latentes das Matrizes X e Y para Modelos PLS (BEEBE *et. al.*, 1998).

No caso do *PLS*, as matrizes X e y são decompostas em uma soma de h variáveis latentes, conforme as equações a seguir:

$$X = TP^T + E = \sum t_h p_h^T + E \quad (15)$$

$$y = UQ^T + F = \sum u_h q_h^T + E \quad (16)$$

Onde as matrizes dos escores, pesos e resíduos são, respectivamente, T , P , e E para a matriz X , e U , Q e F para a matriz y , respectivamente.

A correlação entre os dois blocos X e y é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, tal como descrito na Equação 17.

$$u_h = b_h t_h \quad (17)$$

Para “ h ” variáveis latentes, os valores de b_h são agrupados na matriz diagonal B , que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de escores U de y e a matriz de escores T

de $\mathbf{X}$. A melhor relação linear possível entre os escores desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos $\mathbf{X}$ e $\mathbf{y}$.

A matriz $\mathbf{Y}$ pode ser calculada $\mathbf{u}_h$ na Equação 18.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{B}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \quad (18)$$

Por fim, as estimativas das propriedades de interesse das amostras “desconhecidas” são realizadas a partir dos novos escores, $\mathbf{T}^*$, substituídos na Equação 19.

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}^* \mathbf{B}\mathbf{Q}^T \quad (19)$$

Nesse processo o número ótimo de variáveis latentes geralmente é encontrado utilizando-se o método de validação cruzada. Apesar de o modelo *PLS* apresentar bons resultados em várias aplicações envolvendo a espectroscopia *IR*, os modelos de regressão que utilizam *VL*'s ao invés das variáveis originais são em geral de difícil interpretação, pois nem sempre essas novas variáveis possuem algum significado físico ou físico-químico apropriado (DE LIRA, 2010).

2.12 ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA COM POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Em vista das dificuldades impostas pela análise convencional das propriedades do PET e de outros polímeros comerciais, métodos alternativos têm sido estudados através de técnicas espectroscópicas.

Caetano *et. al.* (2012) descreveram um método para determinar as propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade na ruptura) de filmes de poli(tereftalato de etileno) utilizando espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada. Os espectros dos filmes foram obtidos usando a técnica de reflexão atenuada e transmissão direta. Os espectros foram pré-processados usando o método de primeira derivada

com o algoritmo *Savitzky-Golay*, Suavização Normal Padrão (SNV), Correção Multiplicativa de Sinal (MSC) e a combinação dessas técnicas. A capacidade de previsão do modelo foi avaliada utilizando um conjunto de validação externa. Foram utilizadas as técnicas de regressão por mínimos quadrados parciais e regressão linear múltipla. Os resultados foram obtidos pelos modelos por comparação do erro quadrático médio de previsão do modelo com a repetição do método convencional utilizado para determinar as propriedades mecânicas (de 1,3 kgf/mm² para a resistência a tração e 29,6 kgf/mm² para o módulo de elasticidade), mostram-se semelhantes.

Kang *et. al.* (2010) construíram modelos multivariados para determinar e prever as propriedades ópticas, térmicas, fisiomecânicas e de barreira em folhas de PET e, também, o percentual de PET virgem (VPET) e PET reciclado (RPET) contidos nas folhas de PET estudadas.

Han *et. al.* (2003) aplicaram o método dos mínimos quadrados parciais (PLS) para o controle de qualidade do ácido tereftálico (PTA) no processo industrial para obtenção posterior do PET. Os modelos PLS construídos eliminaram as principais fontes de variação dos produtos no processo de fabricação do PTA, garantindo maior controle de qualidade.

No Trabalho de Spinacé *et. al.* (2006) foi determinado a viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) usando espectroscopia no infravermelho e métodos de calibração multivariada. Os resultados indicaram a possibilidade de construir diversos modelos que determinam a viscosidade intrínseca do PET usando detectores FTIR convencionais.

Holland e Hay (2002) realizaram em sua pesquisa um estudo da degradação térmica do PET comercial através de análise térmica combinada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (TA-FTIR). Esta técnica foi usada para medir a cinética de de-

gradação polimérica e monitorar as mudanças que ocorreram na estrutura do polímero durante a degradação térmica.

Nos trabalhos realizados por Van Uum *et. al.* (1995) a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) foi empregada na estimativa de grupos carboxílicos terminais – CEG (do inglês, *Carboxyl End Groups*) e viscosidade relativa para amostras de PET na forma de chips e PET fundido. Para tal foi utilizada a calibração multivariada com método *PLS*, da qual os autores obtiveram bons resultados (erros de previsão de 1,77 para CEG e 0,006 de viscosidade relativa).

No trabalho realizado por Al-Abdulrazzak *et. al.* (2002), foram determinadas simultaneamente as concentrações de grupos carboxílicos e hidroxílicos terminais em filmes de PET, sintetizados em laboratório. O estudo possibilitou a identificação e atribuição dos picos dos dois diferentes grupamentos. Adicionalmente, foram obtidos erros relativos entre o método de análise proposto e o método padrão de uma faixa de 3,3, a 12,0%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 METODOLOGIA APLICADA

A metodologia utilizada está esquematizada na Figura 35. A degradação foi necessária para aumentar a faixa de variação das propriedades mecânicas, uma vez que as amostras coletadas na indústria, devido ao rigoroso controle de qualidade, apresentam pouca variabilidade para essa propriedade. Segundo a Norma ASTM E1655-05 (*Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*), um modelo de calibração robusto deve ser construído com amostras cuja faixa do parâmetro de interesse deve ser de preferência cinco vezes (mas não inferior a três vezes) maior que a reprodutibilidade do método de referência.

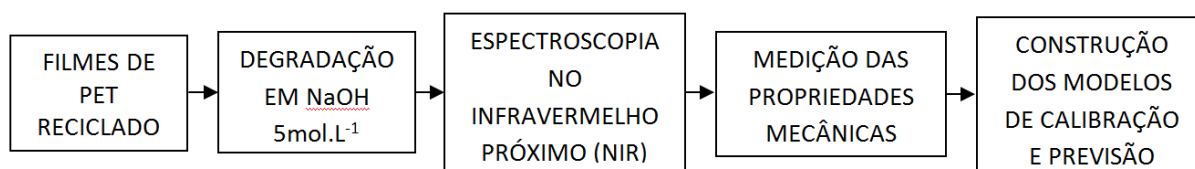


Figura 35. Fluxograma de Execução da Pesquisa.

3.2 FILMES DE PET REICLADO

O PET reciclado utilizado foi obtido após triagem, lavagem, trituração (obtenção do *flake*) e subsequente reciclagem mecânica de embalagens e garrafas de refrigerante. Os rolos de filmes laminados foram formados através de antigo maquinário de marca Horizon da empresa FROMPET, nos quais eram utilizados para produção de grades, bandejas e outras embalagens para posteriormente serem vendidos a outras organizações, como Sadia, Perdigão, Walmart e Carrefour. Foram coletados, ao todo, seis amostras de bobinas diferentes de filmes (Figura 36), que apresentam espessura média de $1.10 \pm 0,01\text{mm}$. As amostras pertencem a diferentes lotes de PET laminado da indústria de reciclagem FROMPET, que se localiza no

distrito industrial de Prazeres, Rodovia BR101 Sul (km 19/20) – Jaboatão dos Guararapes, no estado de Pernambuco.



Figura 36. Filmes de PET reciclado em Bobinas.

3.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Para a degradação térmica foi utilizada uma prensa hidráulica manual com aquecimento, marca *TECNAL*[®] modelo *TE – 098 – E6*, com a presença e ausência de pressão (aproximadamente 5 ton) como mostra a Figura 37. Foram empregadas as temperaturas de 70, 80, 90 e 100°C durante os intervalos de 5 e 10 minutos.

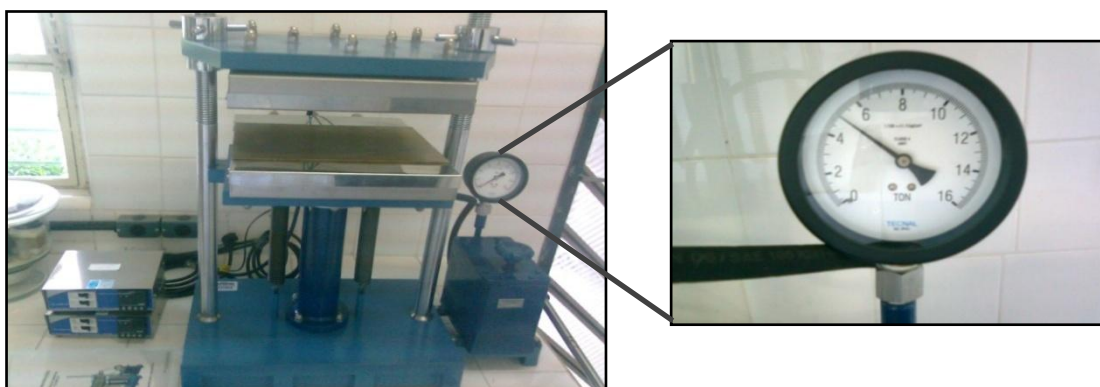


Figura 37. Prensa Hidráulica Manual na Degradação Térmica.

3.4 DEGRADAÇÃO QUÍMICA POR HIDRÓLISE

O estudo da hidrólise foi realizado imergindo amostras de PET reciclado em duplicata numa solução de ácido sulfúrico e, outra de hidróxido de sódio, em concentrações 8 mol.L⁻¹, durante o intervalo de 4 horas a 100°C.

Foi estimado o percentual de degradação fornecida por cada solução utilizando a Equação 20:

$$\%PerdadeMassa = \frac{m_{PET,0} - m_{PET,f}}{m_{PET,0}} \times 100 \quad (20)$$

Onde: $m_{PET,0}$ e $m_{PET,f}$ referem-se a massa inicial e final dos filmes de PET reciclado, respectivamente.

Logo após a escolha da melhor solução (hidróxido de sódio) para a degradação do PET reciclado, foi construído um planejamento fatorial 2³ no software *Statistica*® 8.0 para seleção da melhor concentração, temperatura e intervalo de tempo para otimizar o processo de degradação, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8. Fatores e níveis do planejamento fatorial 2³ para avaliar a degradação do PET em NaOH.

Fator	Nível	
	(-)	(+)
1. Concentração (mol.L ⁻¹)	5	8
2. Temperatura (°C)	40	80
3. Tempo (h)	2	5

3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Na obtenção dos espectros no infravermelho, foi utilizado um espectrofotômetro *FTIR* de Marca *Perkin Elmer*®, Modelo *Spectrum 400 FTIR-IR/FT – NIR Spectrometer*.

A fixação das amostras, para análise por transmissão direta, é apresentada na Figura 38. Os espectros *NIR* das amostras de PET reciclado foram obtidos utilizando os seguintes parâmetros de análise:

- *Resolução*: 8 cm^{-1} ;
- *Nº de Varreduras*: 16;
- *Método de Análise*: Transmissão Direta;
- *Unidade de Medida*: Absorbância;
- *Região espectral*: *NIR* ($12.800 - 4.000\text{ cm}^{-1}$).

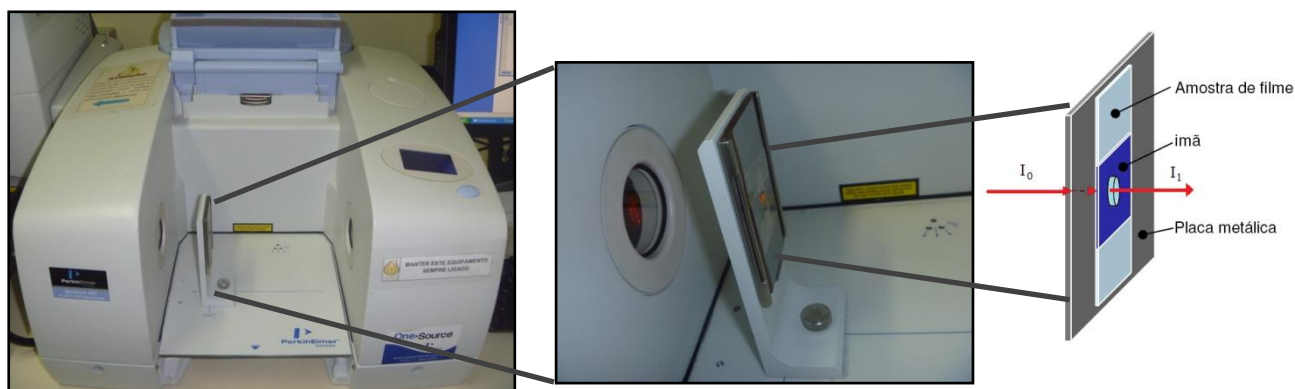


Figura 38. Espectrofotômetro FTIR com Suporte para os Filmes de PET reciclado.

3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios mecânicos dos filmes foram analisados em triplicata em uma máquina universal de ensaio de tração, marca *EMIC*[®], Modelo *DL – 500MF* (Figura 39) seguindo a norma *ASTM D882 (Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheathing)*, a temperatura ambiente ($25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), sem controle de umidade, nas seguintes condições:

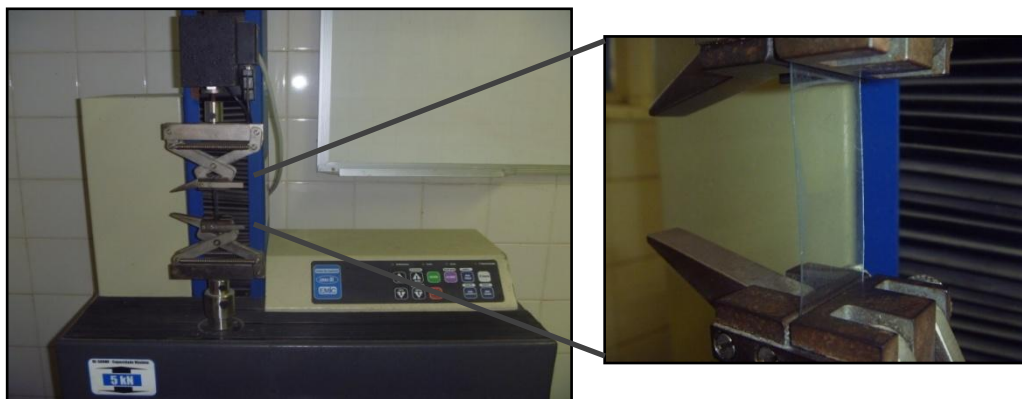


Figura 39. Máquina Universal de Ensaio de Tração.

- *Velocidade de Ensaio da Garra:* 5 mm/s;
- *Distância Inicial entre as Garras:* 30 mm;
- *Dimensão do Corpo de Prova:* 2,5 x 7,5 cm, com espessura de $1,10 \pm 0,01$ mm.

As propriedades estudadas foram força na ruptura (N) e tensão na ruptura (MPa).

3.7 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi realizada conforme a Norma ASTM D3418 – 08 (2008) que estabelece os procedimentos experimentais do ensaio.

A análise DSC foi realizada para avaliar os efeitos provocados pelo tempo de degradação dos filmes de PET reciclado na solução de NaOH 5 mol.L⁻¹, em suas propriedades térmicas. Avaliaram-se os efeitos em amostras não degradadas (com massa de 0,0103g), degradadas após o intervalo de 9 horas (com massa de 0,0110g) e após 20 horas de degradação (com massa de 0,0109g). O experimento foi realizado na faixa de aquecimento de 10 a 300 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de gás nitrogênio. As análises foram executadas por um equipamento modelo *Differential Scanning Calorimeter Pyris 6* de marca *Perkin Elmer*[®], pertencente ao Laboratório de Polímeros e Nano Compósitos (PNC) do departamento de Física da UFPE.

O experimento de análise térmica foi empregado para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c), fusão (T_f) e as entalpias de fusão ΔH_m e de cristalização ΔH_c dos filmes de PET reciclado.

A identificação das temperaturas e entalpias a partir da curva DSC, ocorre:

- T_g : pelo desnível na linha de base de aquecimento;
- T_m : pelo pico de fusão cristalina na linha de base de aquecimento;
- T_c : pelo pico de cristalização na linha de base de resfriamento.

O grau de cristalinidade das amostras (X_c) foi avaliado a partir do pico endotérmico de fusão, através da Equação (21) (BANNACH e PERPÉTUO, 2011; DUARTE *et. al.*, 2003).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (21)$$

Onde: X_c é o grau de cristalinidade da amostra, obtida por DSC em percentual; ΔH_f ou ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra ($J.g^{-1}$); ΔH_f^0 ou ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, a qual, no caso do PET, vale $122 J.g^{-1}$ segundo Duarte *et. al.* (2003) ou $140 J.g^{-1}$ segundo Canevarolo (2006).

3.8 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO

Os espectros *NIR* foram usados para construção da matriz X . O vetor y é composto pelos valores da propriedade mecânica obtidos pelo método normalizado. Foram utilizados dois softwares: *The Unscrambler*[®], versão 9.2, da CAMO S/A e o *Matlab*[®] 7.0.1.

3.8.1 Procedimento na Modelagem empírica multivariada

A fim de determinar a resistência mecânica na ruptura através dos espectros *NIR* foram construídos modelos de calibração multivariada utilizando-se os espectros pré-

processados associados às suas respectivas resistências a tração do PET reciclado. Para tanto, foi empregada a técnica de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*PLS*), com e sem seleção de variáveis correspondentes aos coeficientes de regressão significativos estimados pelo algoritmo de *Jack – Knife (PLS/JK)*. O algoritmo *JK* pode ser utilizado para selecionar as variáveis mais informativas na construção dos modelos de regressão, incluindo-se o *PLS*. Nesse algoritmo, os erros padrão das estimativas dos coeficientes de regressão obtidos pelo modelo são avaliados utilizando-se uma série de subconjuntos de dados. A partir daí, pode-se calcular os intervalos de confiança para os coeficientes de regressão e avaliar a significância de cada variável utilizada no modelo (HONORATO *et al*, 2007).

Para verificar a existência de amostras anômalas foi construído um modelo *PLS* com as 57 amostras do conjunto de dados e construídos o gráfico dos resíduos versus a influência (*leverage*), tanto em **X** quanto em **y**. As amostras com alto resíduo e alto *leverage* foram excluídas do conjunto de dados.

Após essa etapa, as amostras foram divididas nos conjuntos de calibração (2/3, ~60%) e validação externa (1/3, ~30%) utilizando-se o algoritmo *SPXY*. A seleção desses conjuntos é um fator importante, uma vez que deve abranger todos os valores da propriedade de interesse, tornando-o assim o mais representativo possível para refletir a habilidade de previsão do modelo em toda faixa de valores estudado.

Em geral, os espectros *NIR* das amostras de PET analisadas apresentam variações sistemáticas de linha de base e algum ruído aleatório. Para minimizar esses problemas, diferentes estratégias de pré-processamento dos espectros foram empregadas:

1. Primeira derivada com filtro *Savitzky-Golay* e polinômio de segunda ordem, variando-se o tamanho das janelas de 7 a 15 pontos;
2. Variação normal padrão (SNV);

3. Correção multiplicativa de sinal (MSC);
4. Correção de linha de base (*Baseline*).

As amostras do conjunto de calibração foram empregadas nos procedimentos de modelagem utilizando o método da validação cruzada completa (em inglês, *Full Cross Validation*) para determinação do número ideal de fatores (variáveis latentes) para construção dos modelos *PLS*.

A capacidade preditiva dos modelos foi avaliada através do *RMSEP*, obtido para o conjunto de validação externa. Um teste *F*, em um nível de confiança de 95%, foi utilizado para avaliar se existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores de *RMSEP* dos modelos. Os valores de F_{cal} foram obtidos calculando-se a razão entre os valores quadráticos do maior e menor *RMSEP* obtidos pelos modelos. Esses valores de F_{cal} foram comparados com os valores de $F_{crit}(n, n, 0,95)$ tabelado.

Para estimar a repetitividade do método de referência, foram executados 15 ensaios de resistência à tração em um mesmo lote de filme de PET reciclado, no mesmo dia, com o mesmo operador e em sequência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTIMATIVA DA REPETITIVIDADE DO MÉTODO DE REFERÊNCIA

Os filmes de PET reciclado utilizados neste estudo apresentam alta transparência e maleabilidade. Os 15 filmes não degradados apresentaram alta resistência mecânica de tração na ruptura (Figura 40), com valor médio de 504,7 N e desvio padrão de 8,6 N (valores na Tabela 20, no Apêndice), os quais estão dentro da faixa aceitável.

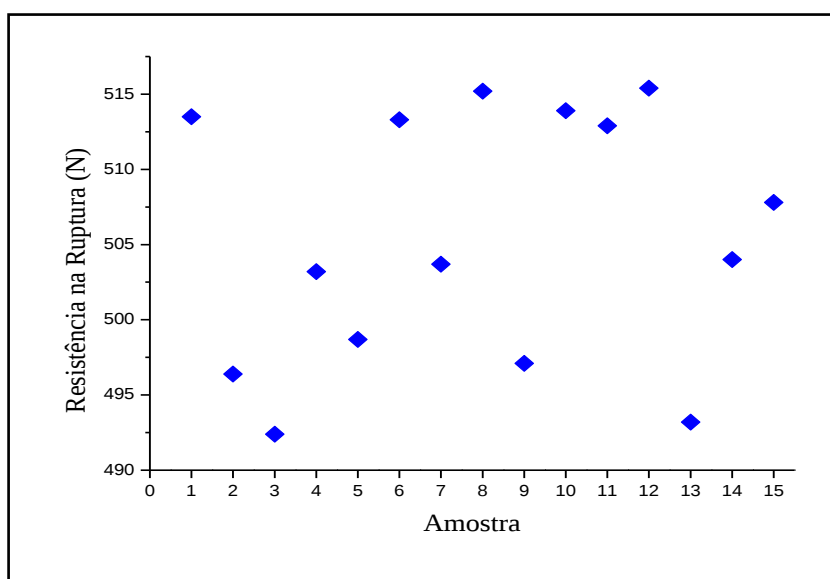


Figura 40. Gráfico de Dispersão da Resistência Mecânica dos Filmes não Degradados.

4.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A degradação foi realizada para aumentar a faixa de variação das propriedades mecânicas, necessária para construção dos modelos de calibração, uma vez que as amostras coletadas na indústria, devido ao rigoroso controle de qualidade, apresentam pouca variabilidade para essa propriedade. Os ensaios de degradação ou despolimerização do PET reciclado também vem sendo realizados por alguns pesquisadores para avaliação do melhor caminho de obtenção do PTA (SPASESKA e CIVKAROSKA, 2010; MANCINI e ZANIN, 2002).

No estudo da degradação térmica na prensa hidráulica manual, foi observado que os filmes de PET reciclado em contato direto com a chapa aquecida apresentam opacidade das amostras durante o experimento (Figura 41: (a) Antes; (b) Após).

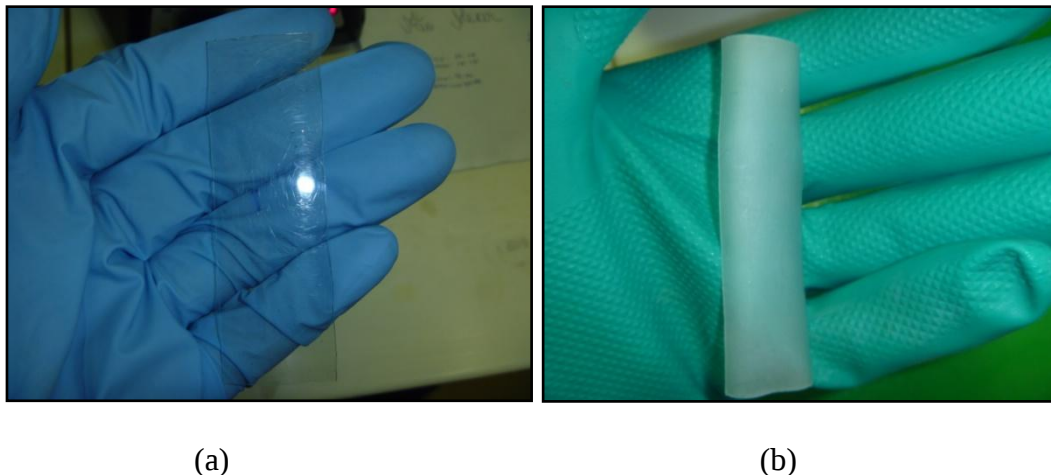


Figura 41. Filmes Submetidos à Degradação Térmica. (a) Antes; (b) Após.

Em virtude desta observação, este método de degradação foi descartado, pois seus resultados afetam a etapa subsequente (aquisição dos espectros *NIR*). Ou seja, a opacidade das amostras acarreta em espectros *FTIR* com baixa ou nenhuma transmissão do feixe infravermelho, além de apresentar elevados níveis de ruído.

4.3 DEGRADAÇÃO QUÍMICA POR HIDRÓLISE

Foi avaliado o efeito de degradação por hidrólise nas propriedades mecânicas de resistência na ruptura dos filmes de PET reciclado. Foram utilizadas duas diferentes soluções: uma ácida de H_2SO_4 8 mol.L⁻¹ e outra alcalina de NaOH 8 mol.L⁻¹, cujas temperaturas estavam a 100°C. O experimento foi realizado em duplicata, no intervalo de tempo de 4 horas como mostra a Tabela 21, no Apêndice.

A Figura 42 apresenta a redução percentual média da resistência mecânica, utilizando os dados obtidos na Tabela 21 no Apêndice. Verifica-se que não há degradação significativa dos filmes de PET reciclado em presença da solução de ácido sulfúrico concentrado. Observa-se que a solução de hidróxido de sódio concentrado fornece maior percentual de redução da resistência mecânica, de aproximadamente 21%, quando comparado a solução de ácido sulfúrico concentrado, de aproximadamente 3%.

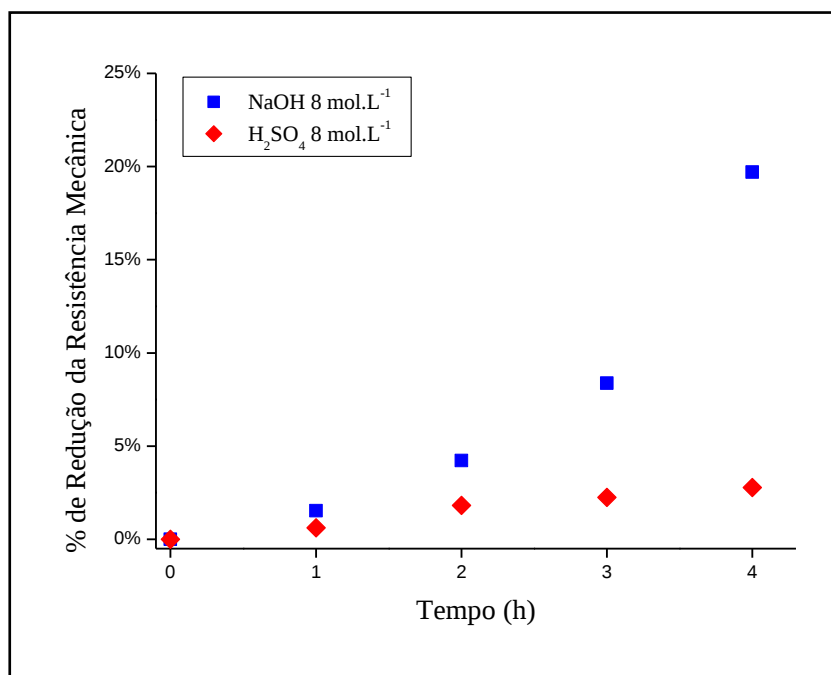


Figura 42. Percentagem de Redução da Resistência Mecânica do PET reciclado a 100°C.

A partir da Equação 20, calculamos o percentual de degradação dos filmes de PET reciclado em termos de variação de massa (valores nas Tabela 18 e 19, no Apêndice). Constatamos a partir da Figura 43 que a degradação sofrida pelo polímero em relação à perda de massa se aproxima significativamente da degradação em termos de perda de resistência mecânica.

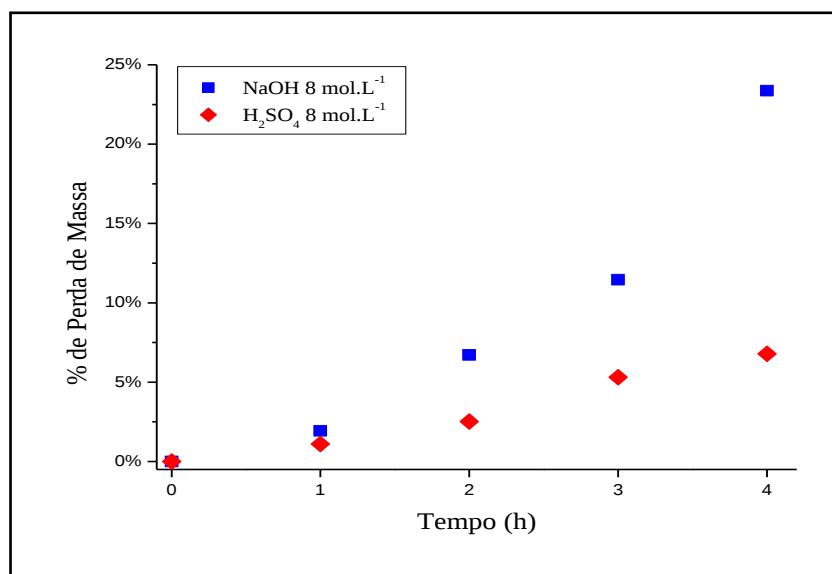


Figura 43. Percentagem de Perda de Massa do PET reciclado a 100°C.

No trabalho de Mancini e Zanin (2002), a despolimerização do PET ocorre preferencialmente através de hidrólise alcalina, em NaOH 7,5 mol.L⁻¹, comparados entre outras soluções ao ácido sulfúrico 7,5 mol.L⁻¹, ambos submetidos à pressão atmosférica e à temperatura de 100°C, com o objetivo de obter ácido tereftálico. Em seus estudos a solução de ácido sulfúrico permitiu 80% de despolimerização em cinco dias de reação, enquanto a solução de hidróxido de sódio foi considerada a melhor, pois despolimerizou 95% do PET, no mesmo período. O ácido tereftálico (*PTA*), principal produto da despolimerização apresentou propriedades semelhantes aos do *PTA* petroquímico, com pureza superior a 99%.

Comparando-se os resultados obtidos aos resultados de Mancini e Zanin (2002), pode-se afirmar que podemos empregar a solução de ácido sulfúrico também nos processos industriais, como em empresas de reciclagem e despolimerização para obtenção de *PTA* (logística reversa). No entanto, para que o este processo forneça resultados comerciais relevantes, necessita-se de um maior intervalo de tempo de degradação (despolimerização), comparados aos efeitos obtidos em hidróxido de sódio.

4.3.1 Escolha da Concentração e Temperatura para Degradação

Com o objetivo de verificar qual é o fator que apresenta maior influência na degradação do PET reciclado, foram realizados experimentos conforme indicado por um Planejamento Fatorial 2^3 , cujos níveis e fatores foram apresentados na Tabela 8. A variável resposta foi a resistência mecânica de tração na ruptura. A execução dos ensaios ocorreu de forma aleatória (Tabela 22, Apêndice). A matriz planejamento e respostas obtidas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Matriz do Planejamento Fatorial 2^3 .

Ensaio	1	2	3	Resistência a tração (N)		Média (N)	Desvio padrão (N)
1	-	-	-	498,7	506,2	502,5	5,3
2	+	-	-	398,7	411,2	405,0	8,8
3	-	+	-	404,3	393,5	398,9	7,6
4	+	+	-	305,9	299,6	302,8	4,5
5	-	-	+	457,1	446,8	452,0	7,3
6	+	-	+	351,5	359,6	355,6	5,7
7	-	+	+	359,1	343,5	351,3	11
8	+	+	+	249,2	255,1	252,2	4,2

Utilizou-se o software *Statistica*[®] 8.0 para efetuar a análise dos efeitos através de um planejamento fatorial completo 2^3 , como mostra a

Tabela 10. São significativos a 95% de confiança os efeitos principais da concentração, do tempo e da temperatura. Constatou-se que não há interação significativa entre as variáveis.

Ressaltamos que são estatisticamente significativos as variáveis cujo p-valor está abaixo de 0,05 e cujo intervalo de confiança (definido pelo limite inferior e limite superior) não inclui o ponto zero.

Tabela 10. Resultados do Planejamento Experimental 2³ no *Statistica*.

Estimativa dos Efeitos com 95% de Confiança					
	Efeitos	Erro Padrão	P valor	Limite Inferior	Limite Superior
Média	481,8	4,8	0,000	470,6	492,9
1. Concentração	-33,1	9,7	0,009	-55,4	-10,7
2. Temperatura	-44,1	9,7	0,002	-66,4	-21,7
3. Tempo	-24,9	9,7	0,033	-47,3	-2,6
Interação 1 e 2	-2,9	9,7	0,771	-25,3	19,4
Interação 1 e 3	-9,8	9,7	0,343	-32,1	12,6
Interação 2 e 3	-12,6	9,7	0,229	-34,9	9,7
Interação 1, 2 e 3	12,5	9,7	0,232	-9,8	34,9

A partir deste planejamento, verificamos que o principal fator para a degradação do PET reciclado, nestas condições, é a temperatura, seguido pela concentração e do tempo (Tabela 11).

Tabela 11. Efeitos principais calculados.

Média Global	481,8 ± 4,8
Efeitos Principais	
1. Concentração (mol.L ⁻¹)	-33,1 ± 9,7
2. Temperatura (°C)	-44,1 ± 9,7
3. Tempo (h)	-24,9 ± 9,7

Verifica-se, entretanto, que os níveis superiores para a temperatura e concentração escolhidos são condições severas demais ao polímero, pois acarreta uma série de defeitos na forma e na superfície do material, uma vez que a finalidade da degradação é alterar as propriedades de resistência a tração e não favorecer a completa despolimerização do polímero. A melhor condição para a degradação visando a ampliação da faixa de resistência é aquela que atua na degradação por hidrólise sem danificar as amostras significativamente. Os defeitos observados mais comuns foram as fissuras, os dobramentos transversais e longitudinais nos filmes.

Em outro experimento, avaliou-se o comportamento de cinco amostras de PET reciclado em diferentes concentrações de NaOH (1, 3, 5, 7 e 9 mol.L⁻¹) a temperatura de 55°C.

Foi verificado que nesta temperatura os filmes de PET reciclado resistem aos dobramentos e fissuras. Desta forma, em todas as etapas subsequentes do trabalho foi selecionada a temperatura de 55°C e concentração de 5 mol.L⁻¹.

Em resumo, o efeito dessas concentrações na degradação do PET, durante 5 horas, pode ser analisados nos seguintes intervalos:

- (i) **NaOH de 1 a 3 mol.L⁻¹**: ocasiona pouca degradação nos filmes de PET reciclado;
- (ii) **NaOH de 3 a 7 mol.L⁻¹**: intervalo com degradação dos filmes de PET apreciável e constante;
- (iii) **NaOH acima de 7 mol.L⁻¹**: intervalo no qual satura a solução com ácido tereftálico, devido à alta taxa de despolimerização, o que diminui ou interrompe o processo degradativo.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (*NIR*)

A Figura 44 mostra os espectros *FTIR – NIR* em absorbância, obtidos por transmissão direta, dos 57 filmes de PET reciclado. Verifica-se que há um deslocamento de linha de base dos espectros para as amostras que apresentaram maior tempo de degradação. Esta variação deve-se possivelmente aos efeitos de espalhamento da radiação, devido aos filmes mais degradados se apresentarem mais turvos.

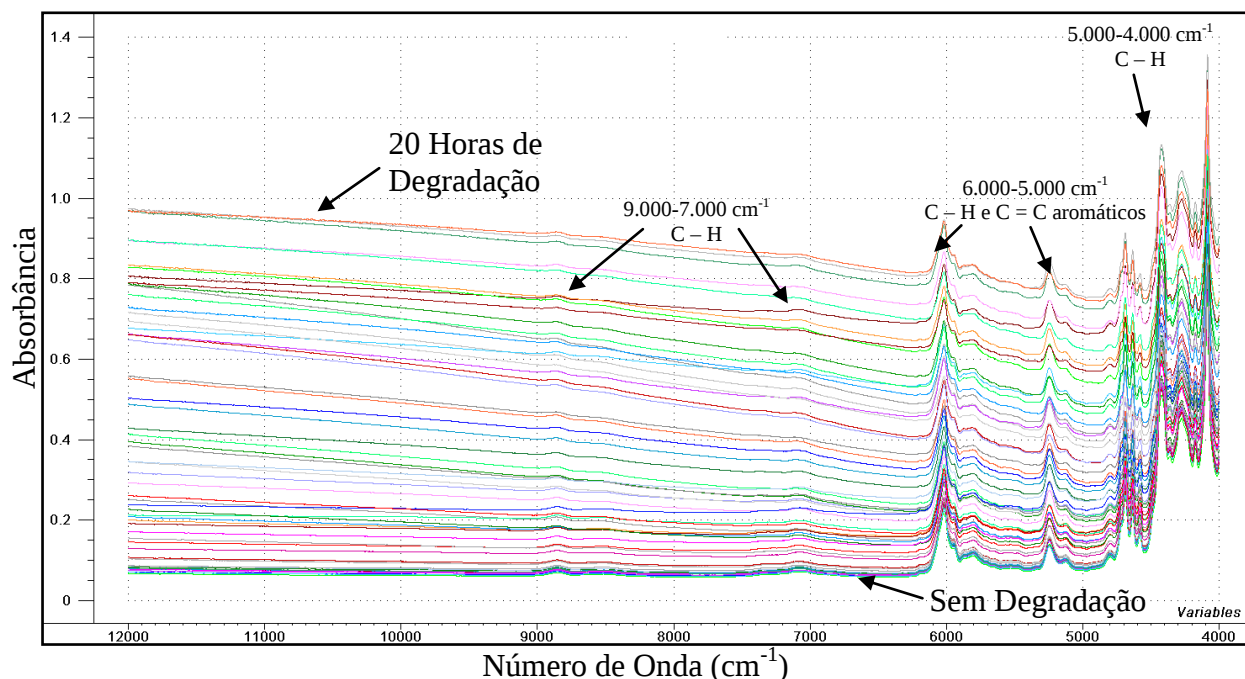


Figura 44. Espectroscopia *NIR* dos Filmes de PET.

Na região *NIR* (Figura 44) observam-se bandas de absorção entre $9.000\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$, que caracterizam os grupos funcionais do PET nesta região. Entre 9.000 e 7.000 cm^{-1} encontra-se as bandas associadas ao 1° sobretom de combinações de estiramentos (C–H) e entre 7.000 e 4.000 cm^{-1} as bandas de 1° sobretom combinações de estiramento C–H e C=C aromáticos ($6.000\text{--}5.000\text{ cm}^{-1}$) e combinação de estiramento C–H de cadeia ($5.000\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$).

Selecionou-se o intervalo de $9.000\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$ dos espectros *NIR* (Figura 44) para construção dos modelos de calibração e previsão. Esta faixa foi escolhida por possuir menores ruídos e apresentarem os principais bandas que caracterizam o PET.

A partir desta nova faixa dos espectros foram construídos os modelos multivariados. Ainda são observados ruídos e grande variação na linha de base entre as amostras. Para minimizar o ruído se pode fazer uso de uma técnica de suavização adequada, por exemplo a suavização *Savitzky–Golay*, que ajusta, pelos mínimos quadrados, um polinômio de baixa ordem aos pontos de uma janela. Neste método de suavização, a escolha do número de pontos utilizado na janela é muito importante, pois um número elevado de pontos pode acarretar

perda de informações relevantes, e um número pequeno de pontos acarreta a permanência de ruído nos dados espectrais.

Já o deslocamento de linha de base observado, pode ocorrer devido às pequenas variações como: diferenças na espessura dos filmes, variações na transparência dos filmes, além das diferenças que o feixe luminoso enfrenta em seu percurso. A variação de linha de base também não se torna um problema crítico, uma vez que também existem técnicas que possibilitam sua correção, como por exemplo, os métodos derivativos, SNV, MSC e correção por linha de base.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Figura 45 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração na ruptura dos 57 filmes de PET reciclado ao longo do intervalo de tempo de vinte horas de degradação em solução de NaOH 5 mol.L⁻¹ em uma temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Verifica-se que há uma diminuição significativa da resistência ao longo do tempo.

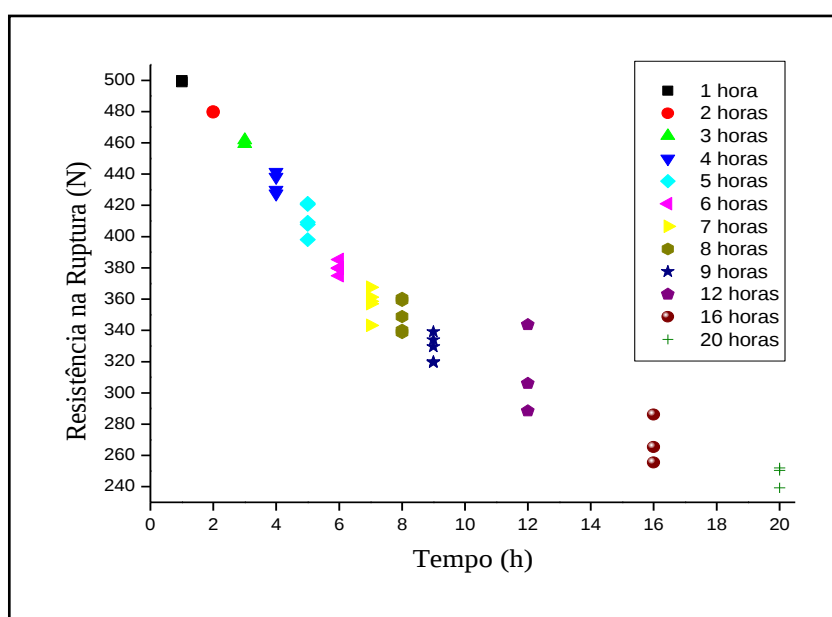


Figura 45. Resistência na Ruptura dos Filmes de PET em Diferentes Tempos de Degradação.

O valor médio dos filmes não degradados é de 504,7 N e, o valor médio dos filmes degradados após 20 horas de degradação é de 247,2 N (Tabela 23, Apêndice). Logo, temos:

- Perda de 51% da capacidade de resistência a tração dos filmes de PET reciclado;
- Redução média de 257,5 N neste intervalo de tempo.

4.5.1 Defeitos Apresentados nas Amostras

Dentre as cinquenta e sete amostras degradadas por 20 horas em NaOH 5 mol.L⁻¹ a 55°C, verificamos a ocorrência dos principais defeitos que surgiram nos filmes, conforme mostra a Tabela 12.

Tabela 12. Ocorrência dos Principais Defeitos.

Defeito	Amostras
Fissura (F)	3
Dobramento Transversal (DT)	7
Dobramento Longitudinal (DL)	5
Diminuição da Transparência, Opacidade (O)	11

A partir desses resultados foi possível construir um diagrama de Pareto (Figura 46) que indique as frequências relativas apresentadas por cada um dos defeitos observados no PET reciclado degradado.

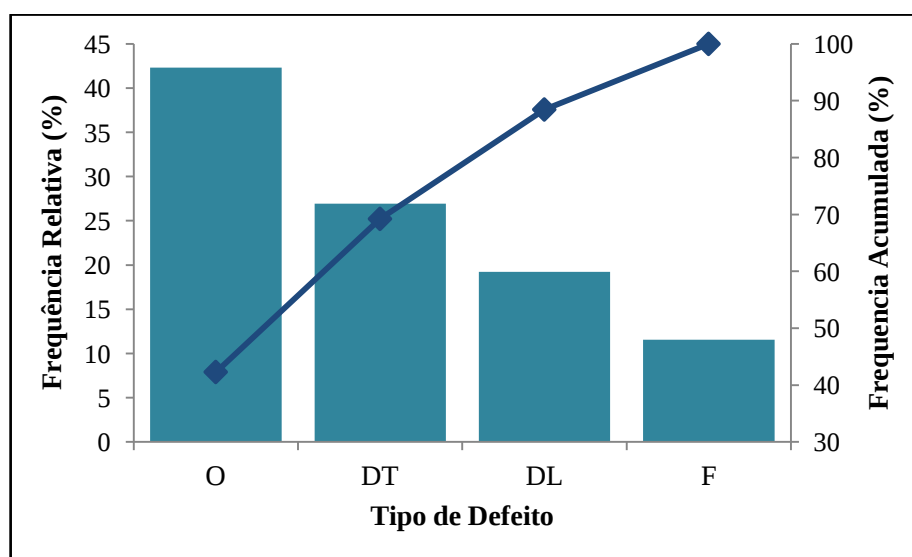


Figura 46. Diagrama de Pareto dos Defeitos.

4.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A curva térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os filmes de PET reciclado degradados durante os intervalos de 0, 9 e 20 horas estão mostrados nas Figuras 47, 48 e 49 respectivamente, onde são observadas as três temperaturas de transição típicas. A degradação do polímero ocasionou a formação de filmes com fase mais turva (opacos), implicando a formação de uma estrutura mais cristalina. Este efeito é comprovado quando é analisado o aumento do grau de cristalinidade na Tabela 13, tanto para as amostras na temperatura de fusão (de 9,34 para 11,15%) quanto de cristalização (de 25,98 para 29,15%). Ou seja, por causa da degradação houve aumento no grau de cristalinidade de 7,6% na fusão e 9,7% na cristalização. O grau de cristalinidade foi calculado por meio da Equação (21) utilizando $\Delta H_m^0 = 140 \text{ J.g}^{-1}$.

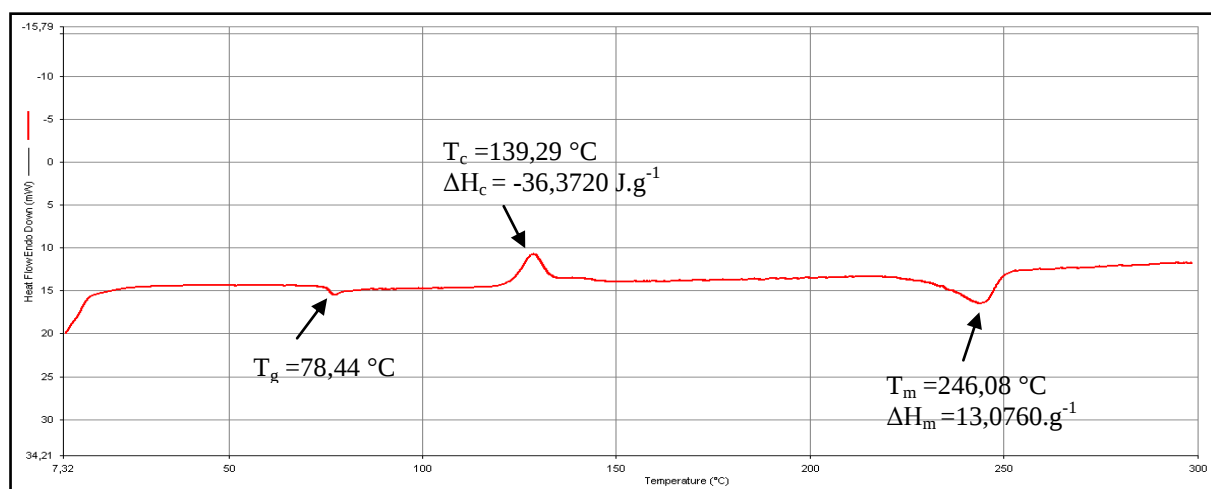


Figura 47. Curva Térmica DSC do filme de PET Degradado por 0 horas.

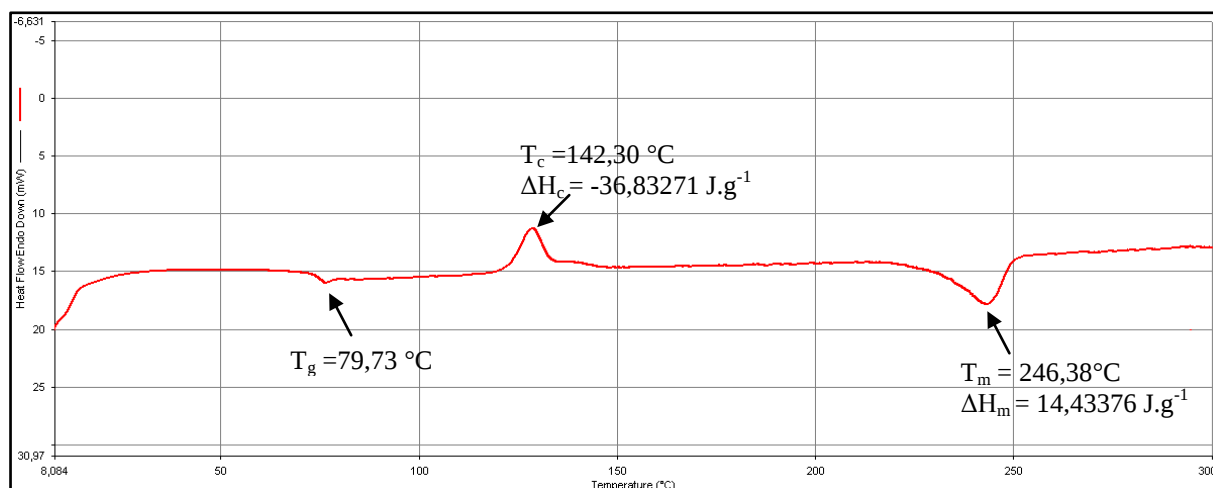


Figura 488. Curva Térmica DSC do filme de PET Degradado por 9 horas.

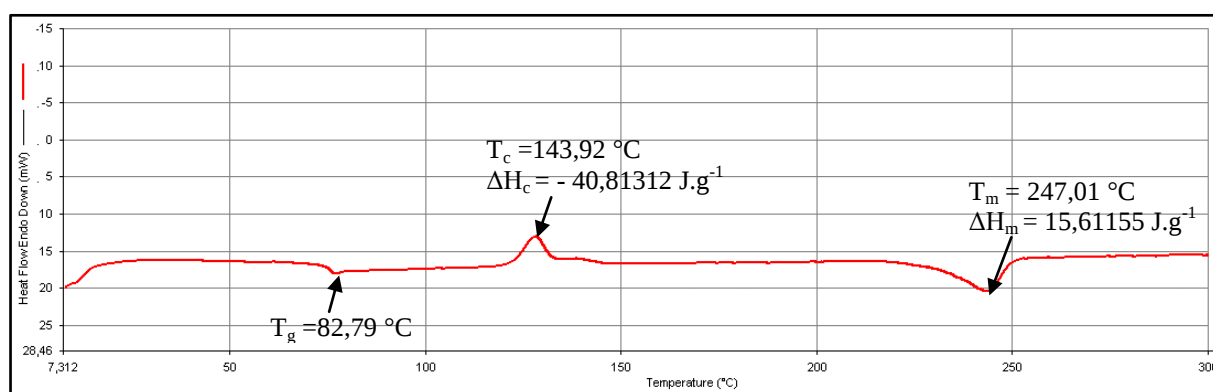


Figura 49. Curva Térmica DSC do Filme de PET Degradado por 20 horas.

Observa-se que há um aumento nas entalpias e temperaturas de transição de primeira e segunda ordem, como também, verifica-se um aumento no grau de cristalinidade do polímero ao longo de todo processo de degradação. Houve um aumento de 13,59% na temperatura de transição vítrea (T_g), de 6,04% na temperatura de cristalização (T_c) e uma diminuição de 1,94% na temperatura de fusão (T_m).

Tabela 13. DSC do PET reciclado ao longo das degradações.

Tempo	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	χ_c (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	χ_m (%)
0 horas	78,4	139,3	- 36,37	25,98	246,08	13,08	9,34
9 horas	79,7	142,3	- 36,83	26,31	246,38	14,43	10,30
20 horas	82,7	143,9	- 40,81	29,15	247,01	15,61	11,15

4.7 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO

4.7.1 Seleção das Amostras para os Modelos de Calibração e Previsão

A seleção das amostras de calibração e previsão foi realizada pelo algoritmo SPXY (Tabela 24, Apêndice), onde foram selecionadas 35 amostras para calibração (~60%) e 22 para previsão (~40%).

4.8 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO

4.8.1 Pré-processamento dos Dados Espectrais

Os diversos métodos empregados de pré-processamento nos espectros no infravermelho dos filmes de PET reciclado têm a finalidade de remover ou minimizar toda e qualquer informação espúria. Os diferentes métodos empregados são mostrados da Figura 50 a Figura 53, essas apresentam uma redução da variação da linha de base, embora ainda se mantenha evidente em alguns espectros.

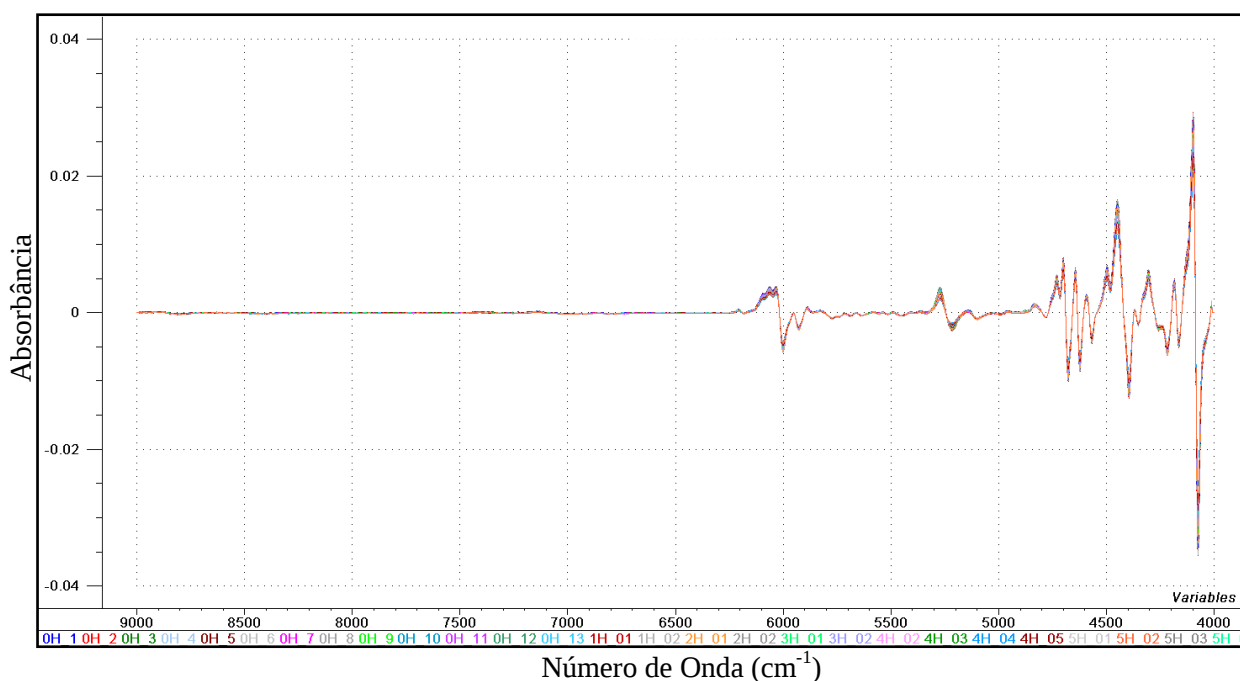


Figura 50. Dados Pré-processados por 1ª Derivada pelo Método *Savitzky-Golay*, Utilizando uma Janela de 13 Pontos e Polinômio de Segunda Ordem.

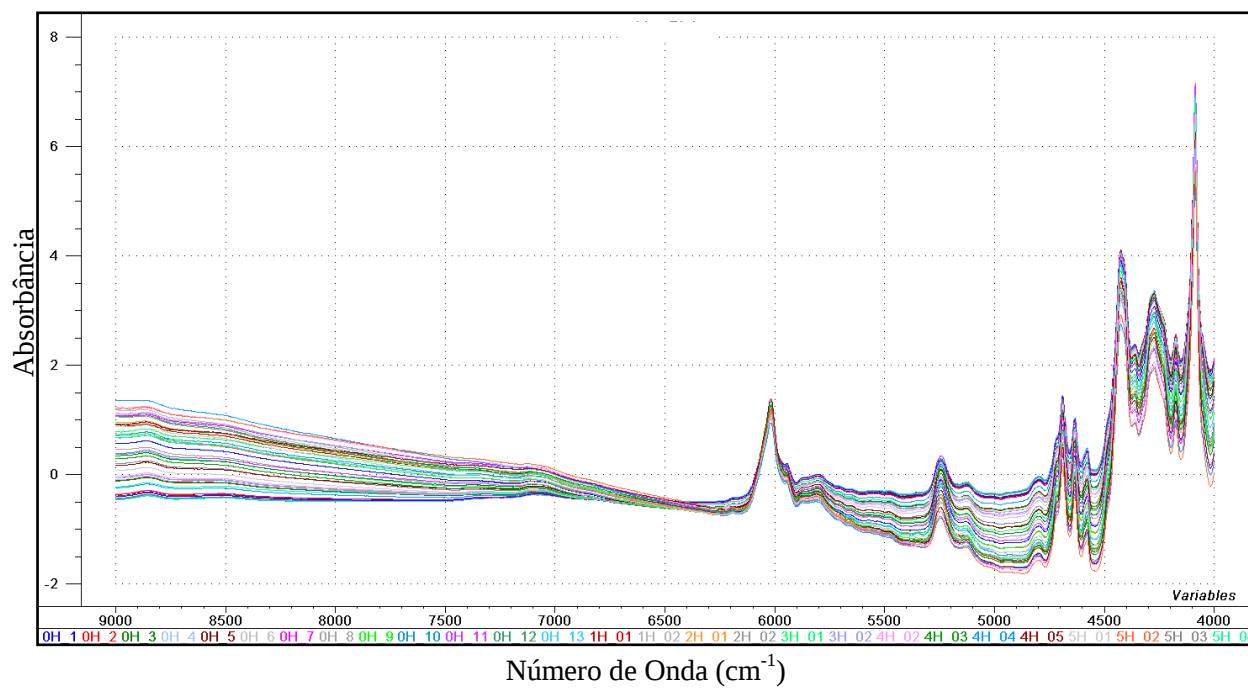


Figura 51. Dados Pré-processados por SNV.

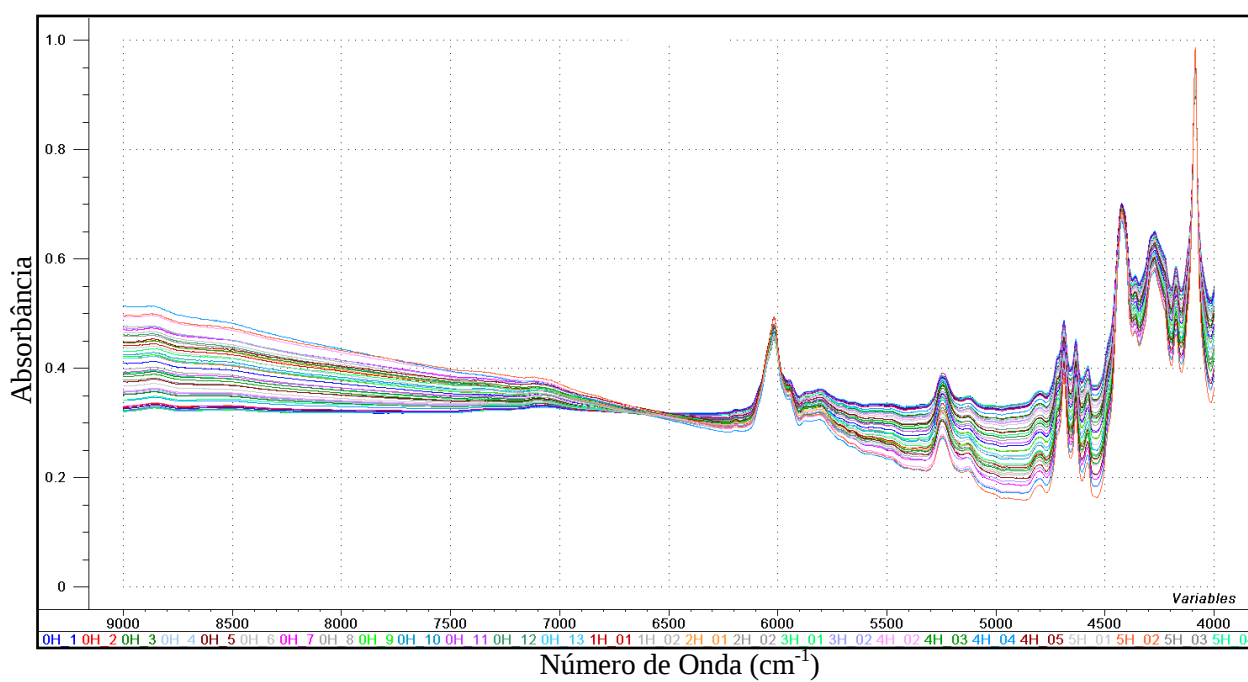


Figura 52. Dados Pré-processados por MSC.

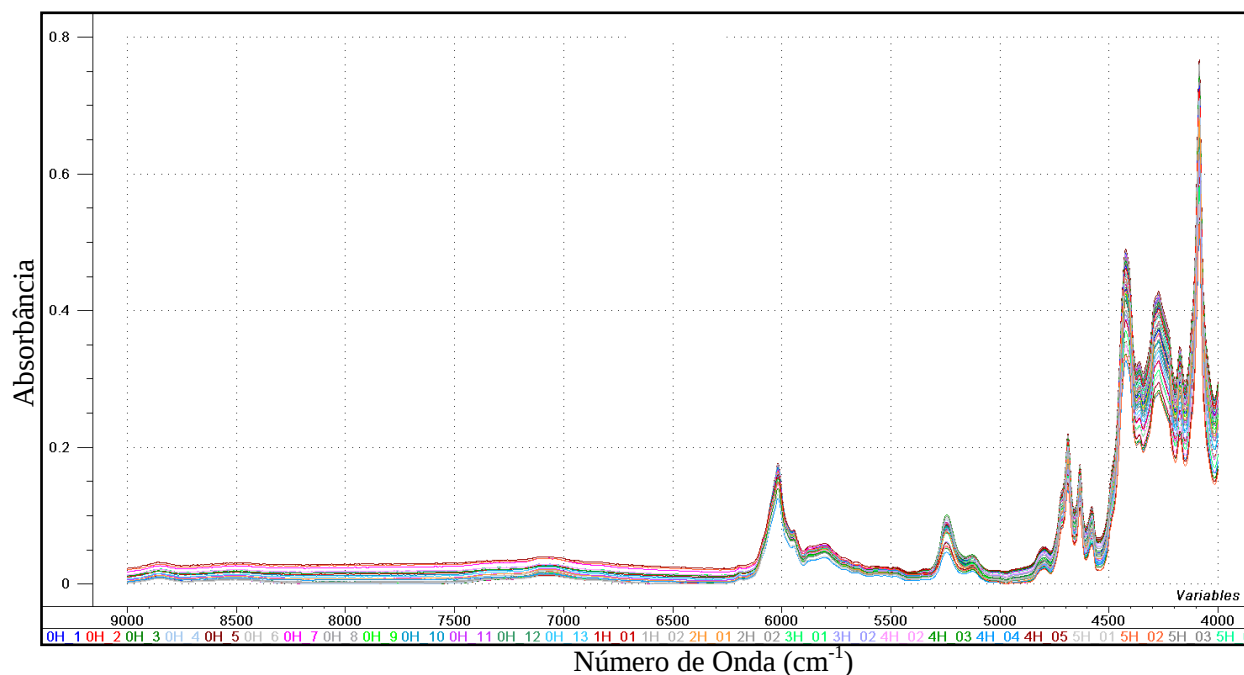


Figura 53. Dados Pré-processados por Correção de Linha de Base no Intervalo de 9.000 a 6.250 cm^{-1} .

4.8.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

A partir da Análise de Componentes Principais (Figura 54) realizada com os espectros pré-processados por primeira derivada com filtro *Savitzky–Golay*, utilizando janela de 13 pontos e polinômio de segunda ordem, observa-se o comportamento dos grupos de PET reciclado em diferentes tempos de degradação. As maiores variações (*PC1*) ocorreram no sentido crescente de tempo de degradação do PET reciclado, que por sua vez está relacionado com a redução da propriedade mecânica do polímero (este eixo apresentou 96% da variação total). A *PC2* corresponde a 3% de variação total dos dados.

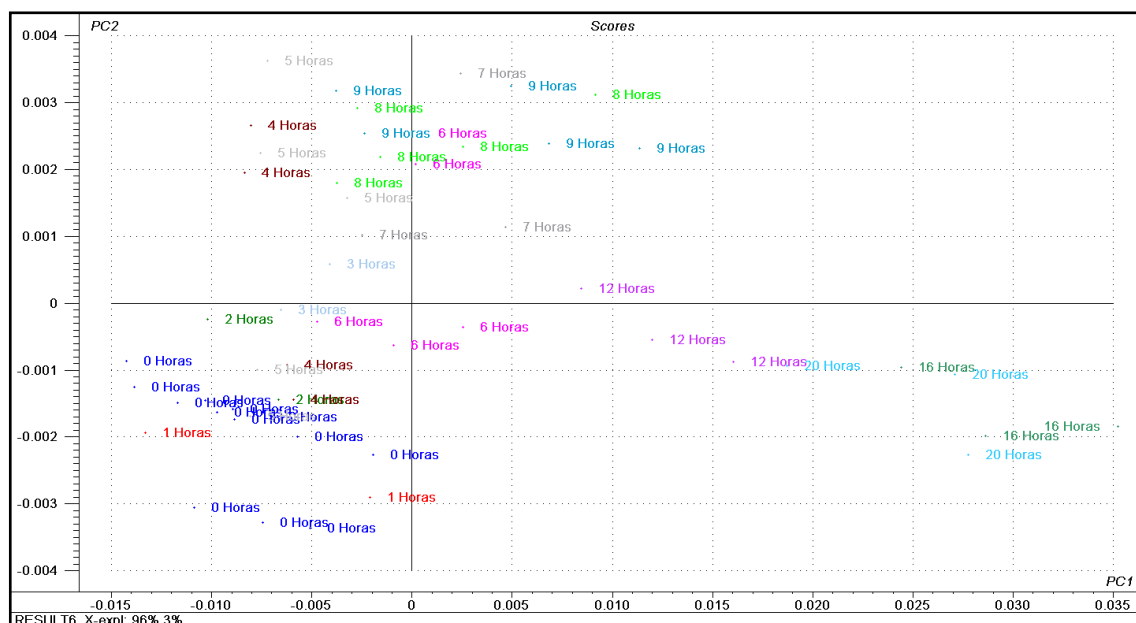


Figura 54. Gráfico dos Escores da Análise de Componentes Principais Realizada nos Espectros Pré-processados por Primeira Derivada com *Savitzky-Golay*, janela de 13 pontos e Polinômio de Segunda Ordem.

4.8.3 Detecção e Eliminação dos “Outliers” (Amostras Anômalas)

Para avaliação de *outliers* foi inicialmente realizada uma calibração com todos os dados, com primeira derivada com *Savitzky-Golay*, janela de 13 pontos e polinômio de segunda ordem. A Figura 54 mostra os valores previstos versus observados e as Figuras 55 e 56 os gráficos de influência em Y e X. Observando-se o gráfico de influência em Y, observa-se que há amostras com resíduo alto, mas o *leverage* (influência) é baixo. No gráfico de influência em X (Figura 56), duas amostras aparecem com *leverage* e resíduos um pouco altos. Assim, foram feitas calibrações com e sem essas duas amostras (Tabelas 14 e 15). Observa-se que se retirando essas duas amostras o RMSECV diminui, mas há um aumento no número de fatores e no *bias*, tanto de calibração quanto de previsão. Essas duas amostras, portanto, foram mantidas no conjunto de dados.

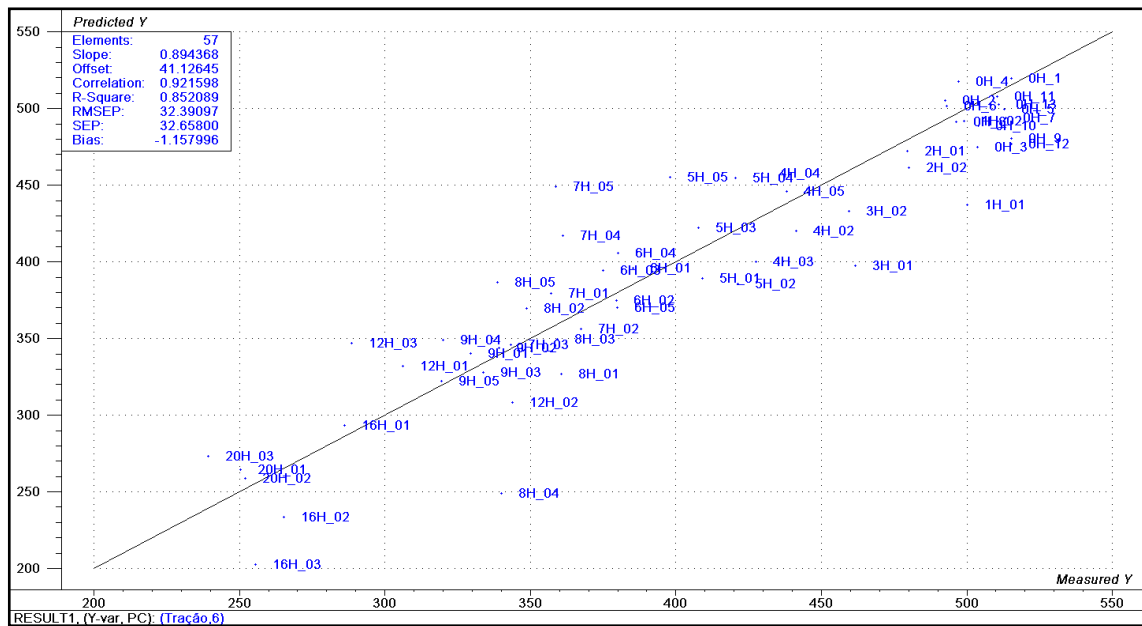


Figura 55. Gráfico dos valores previstos versus observados para toda Matriz de Dados.

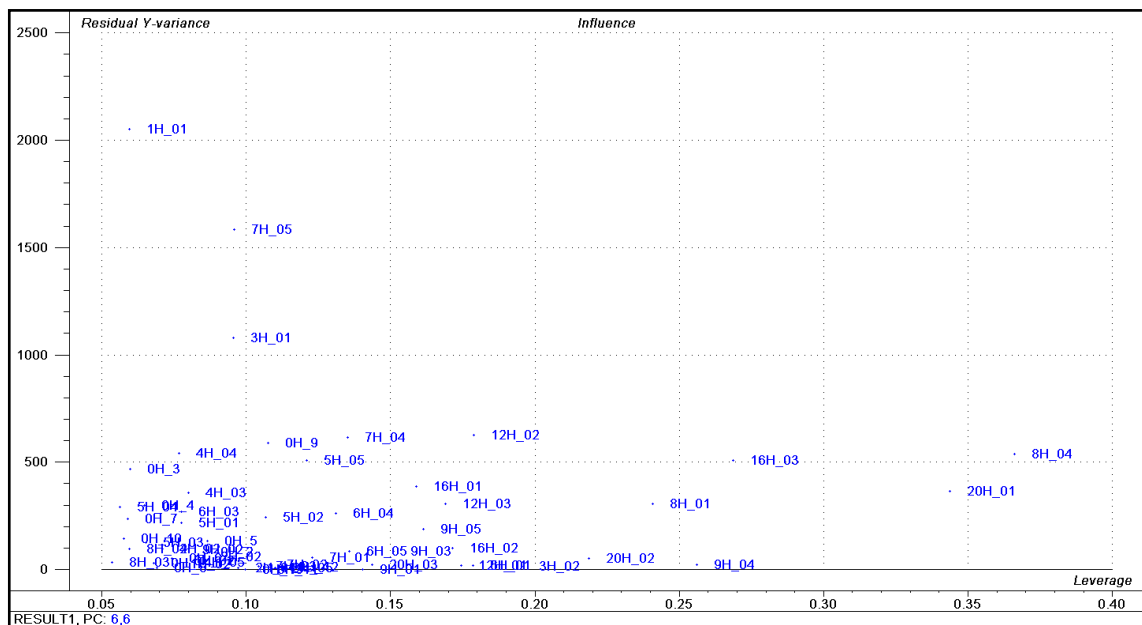


Figura 56. Gráfico de Influência em Y.

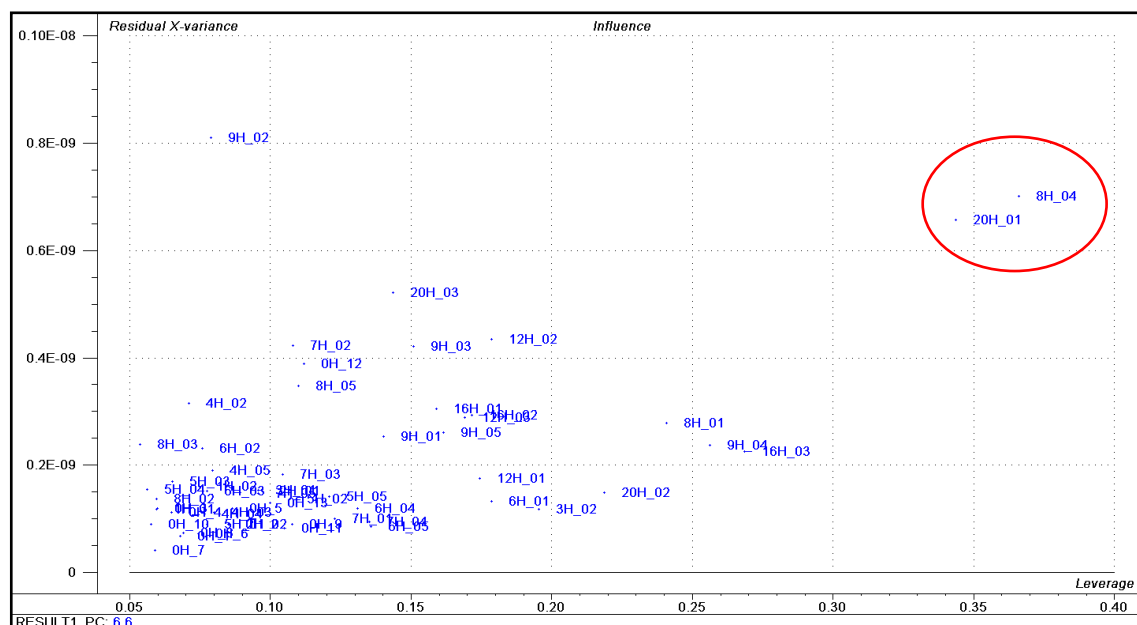


Figura 57. Gráfico de Influência em X.

Tabela 14. Resultados dos Modelos com os *Outliers*.

	Correlação	RMSECV	Bias	Fatores
Calibração	0,88	38,79	-0,0888	2
Previsão	0,90	36,59	-0,7517	2

Tabela 15. Resultados dos Modelos sem os *Outliers*.

	Correlação	RMSECV	Bias	Fatores
Calibração	0,91	34,16	-0,4385	6
Previsão	0,94	27,62	1,9783	6

4.8.4 Modelos de Calibração

As Tabelas 16 e 17 mostram os resultados obtidos para tração cujos modelos utilizam a primeira derivada por *Savitzky-Golay* e polinômio de segunda ordem fornece os melhores resultados. Ao realizar o teste F, os RMSEP de todos os modelos com derivada mostram ser estatisticamente semelhantes no nível de 95% de confiança. Entretanto, devido ao menor *bias* e número de fatores, a janela de 13 pontos torna-se uma melhor alternativa. Por esta razão, foi selecionada a janela de 13 pontos sem JK. A Figura 57 mostra os valores previstos versus observados para os dados de calibração.

Tabela 16. Modelos PLS de Calibração.

CALIBRAÇÃO				
Pré-processamento	Correlação - R	RMSECV	Bias	Fatores - PC
<i>1ª Derivada 7pts</i>	0,91	33,92	-0,3634	5
<i>1ª Derivada 7pts JK</i>	0,97	20,70	0,5292	4
<i>1ª Derivada 9pts</i>	0,90	35,19	-0,7891	5
<i>1ª Derivada 9pts JK</i>	0,97	20,74	0,2625	4
<i>1ª Derivada 11pts</i>	0,90	35,86	-0,6978	5
<i>1ª Derivada 11pts JK</i>	0,94	27,45	0,5702	4
<i>1ª Derivada 13pts</i>	0,88	38,78	-0,0887	2
<i>1ª Derivada 13pts JK</i>	0,91	34,75	-1,6371	5
<i>1ª Derivada 15pts</i>	0,88	38,76	-0,1089	2
<i>1ª Derivada 15pts JK</i>	0,90	35,32	-1,7255	5
<i>SNV</i>	0,81	47,74	-0,0204	1
<i>SNV JK</i>	0,81	47,74	-0,0225	1
<i>MSC</i>	0,81	47,32	-0,1389	1
<i>MSC JK</i>	0,81	47,32	-0,1394	1
<i>Linha de Base</i>	0,86	41,68	-0,7128	2
<i>Linha de Base JK</i>	0,85	41,81	-0,5328	1

Tabela 17. Resultados de Previsão.

PREVISÃO			
Pré-processamento	Correlação - R	RMSEP	Bias
<i>1ª Derivada 7pts</i>	0,95	25,68	4,4836
<i>1ª Derivada 7pts JK</i>	0,95	25,98	4,4031
<i>1ª Derivada 9pts</i>	0,95	25,64	2,9473
<i>1ª Derivada 9pts JK</i>	0,94	27,84	3,4449
<i>1ª Derivada 11pts</i>	0,95	26,93	2,4228
<i>1ª Derivada 11pts JK</i>	0,93	31,54	4,9818
<i>1ª Derivada 13pts</i>	0,90	36,59	-0,7517
<i>1ª Derivada 13pts JK</i>	0,94	28,24	3,9808
<i>1ª Derivada 15pts</i>	0,90	36,58	-0,8043
<i>1ª Derivada 15pts JK</i>	0,94	28,79	4,2585
<i>SNV</i>	0,88	40,52	-6,6416
<i>SNV JK</i>	0,88	40,51	-6,6442
<i>MSC</i>	0,88	41,10	-6,2413
<i>MSC JK</i>	0,88	41,10	-6,2410
<i>Linha de Base</i>	0,85	42,99	-2,7149
<i>Linha de Base JK</i>	0,85	44,17	-7,3663

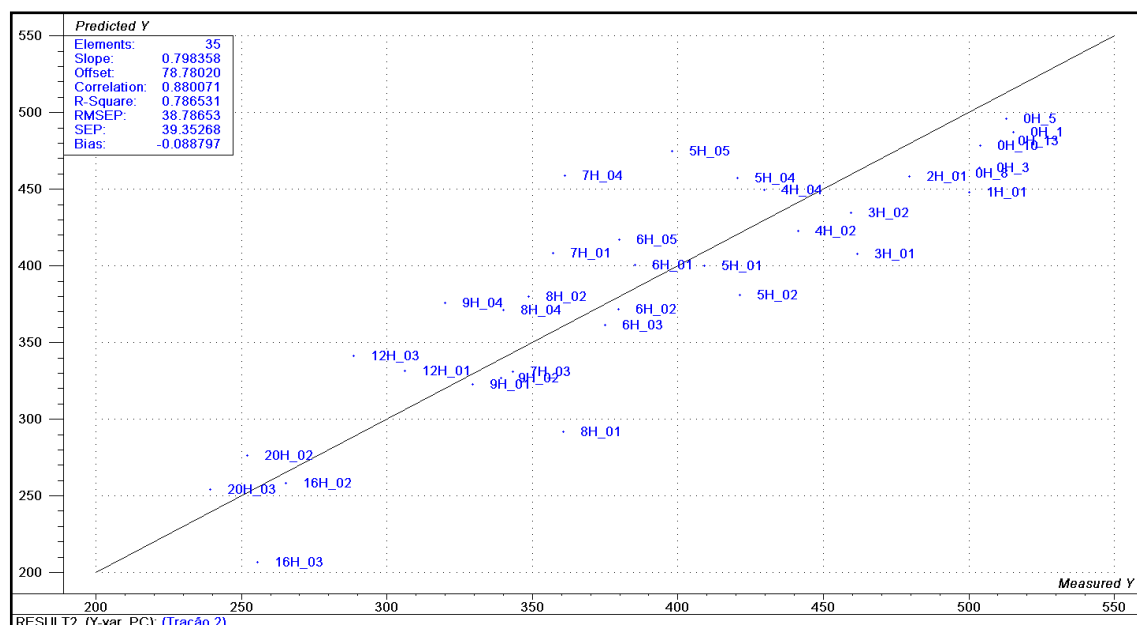


Figura 58. Valores Previstos Versus Observados para o Conjunto de Calibração do Modelo Construídos com os Espectros Pré-processados por Primeria Derivada com *Savstzky-Golay* e Polinômio de Segunda Ordem com Janela de 13 pontos.

A Figura 58 mostra os coeficientes de regressão para o modelo construído. Observa-se que os maiores coeficientes encontram-se nas regiões de primeiro sobretom de estiramento C-H e C=C aromáticos ($6.000 - 5.000 \text{ cm}^{-1}$), característicos do grupo dos ésteres e, a combinação de estiramento C-H de cadeia ($5.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$) apresentando menor efeito.

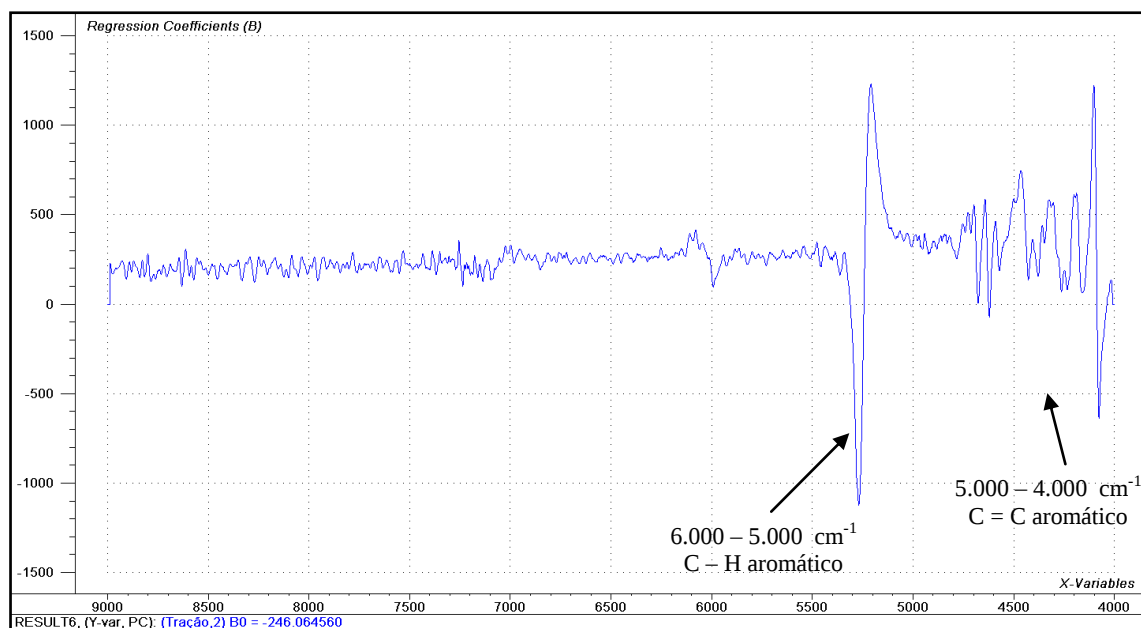


Figura 59. Coeficientes de Regressão do Modelo PLS 1ª Derivada 13 pts.

A Figura 59 mostra os valores previstos versus observados para os dados de validação/previsão. O conjunto de validação externo apresentou correlação de 0,90 e um *RMSEP* igual 36,6 N. Não se dispõe dos valores de reprodutibilidade para o método de referência. Pode-se apenas comparar com a estimativa da repetitividade. Os valores do *RMSEP* são aproximadamente 4 vezes à estimativa da repetitividade do método de referência (8,6 N). O método mostra-se, entretanto, promissor para monitoramento desta propriedade, uma vez que esse *RMSEP* é cerca de 10% do valor médio dos valores de resistência das amostras analisadas.

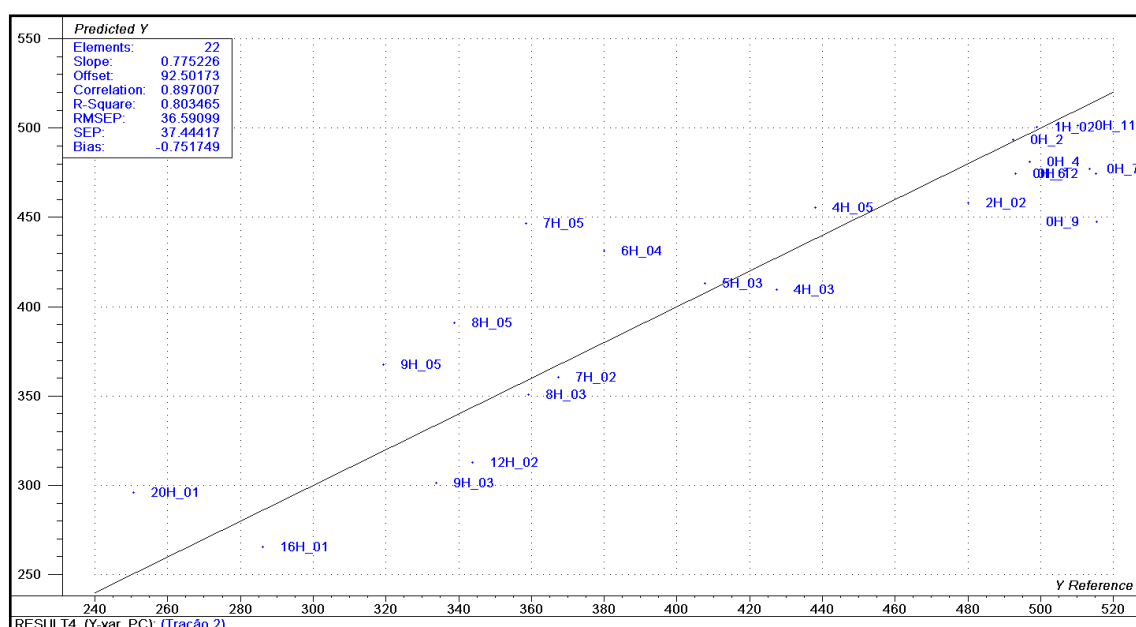


Figura 60. Valores Previstos Versus Observados para o Conjunto de Previsão do Modelo Construído com os Espectros Pré-processados por Primeria Derivada com *Savstzky-Golay* e Polinômio de Segunda Ordem com Janela de 13 pontos.

Em resumo pode-se fazer a seguinte comparação entre o método *NIR* e o método de referência:

Método de Referência: Equipamento de Ensaio utilizado em laboratório.

-Vantagens:

1. Menor desvio na medição, considerando os dados de repetitividade (de 8,6 N);

- Desvantagem:

1. Demanda maior tempo;
2. Ensaio destrutivo;
3. Não é aplicado em linha de produção.

Método com Espectroscopia no Infravermelho NIR.

-Vantagens:

1. Análise rápida;
2. Não destrutiva;
3. Controle de qualidade simultâneo em linha de produção;
4. Pode ser aplicado em equipamentos manuais portáteis (de bolso);

-Desvantagens:

1. Apresenta uma incerteza maior (de 36 N).

Como o PET reciclado apresenta resistência na ruptura acima de 500 N, esta incerteza torna-se irrelevante, uma vez adotado cartas de controle industriais que incluam esta variação abaixo do limite superior de especificação, atuando como um fator de segurança.

5 CONCLUSÕES

Para aumentar a faixa de variação das propriedades mecânicas, necessária para construção dos modelos de calibração, foram estudadas diferentes formas de degradação dos filmes de PET reciclado (térmica, em meio ácido e alcalino) em diferentes condições. Dentre as opções estudadas, a hidrólise básica foi a que apresentou os melhores resultados de redução da resistência mecânica de tração na ruptura do polímero.

As condições ótimas de degradação do PET reciclado em hidróxido de sódio foram alcançadas por meio de um planejamento fatorial 2^3 , onde se obteve como a melhor concentração 5 mol.L^{-1} e temperatura de 55°C . Esses parâmetros foram utilizados para variação da resistência mecânica de tração na ruptura dos filmes, a fim de construir modelos empíricos de calibração mais robustos que possam simular o ensaio convencional através da espectroscopia no infravermelho *NIR* do polímero.

Dentre as diferentes técnicas de pré-processamento espectral empregadas, a primeira derivada com suavização *Savitzky-Golay* com polinômio de segunda ordem e tamanho da janela de 13 pontos foi a que apresentou melhores resultados.

No modelo de calibração e previsão construído a partir dos dados pré-processados por primeira derivada com filtro *Savitzky-Golay*, janela de 13 pontos e polinômio de segunda ordem. Nenhuma amostra foi retirada da matriz de dados, pois não houve *outliers* (amostras anômalas). Os resultados de raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) de 36 N pode ser considerado satisfatório, pois o valor obtido é aproximadamente quatro vezes o valor de repetitividade do método de referência (8,6 N). Afirma-se precisamente a sua importância levando-se em conta as vantagens de se utilizar este método empírico multivariado com base nos espectros *NIR*, que é não destrutivo, apresenta uma frequência analítica elevada e pode

ser utilizado em linha de produção com respostas simultâneas da resistência de tração na ruptura do PET reciclado.

5.1 PROPOSTAS FUTURAS

- 1) Melhorar a capacidade de predição dos modelos elaborados utilizando-se outros pré-tratamentos;
- 2) Verificar a capacidade preditiva de outros modelos quimiométricos;
- 3) Ampliar o número lotes e de amostras, a fim de se construir e validar o método;
- 4) Construir novos modelos para a determinação de outros parâmetros de qualidade, tais como: densidade, módulo elástico, alongamento, índice de refração, índice de viscosidade, etc.;
- 5) Modelagem empírica de embalagens de PET virgem/PET reciclado para embalagens de alimentos;
- 6) Identificação de possíveis contaminantes do PET pós-consumo através de espectroscopia no infravermelho;
- 7) Analisar com maior detalhe o processo de degradação/despolimerização dos filmes de PET reciclado em hidróxido de sódio 5 mol.L^{-1} a 55°C uma vez que as propriedades térmicas também sofreram alterações.
- 8) Desenvolver novas metodologias para o controle de qualidade de blendas de PET e outros polímeros, usando as mesmas estratégias.

REFERÊNCIAS

- ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET. **6º Censo da Reciclagem de PET no Brasil** (2010). Acessado em: 8 de junho de 2012. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/>>.
- ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET. **8º Censo da Reciclagem de PET no Brasil** (2011). Acessado em: 10 de junho de 2012. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/>>.
- ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET. **9º Censo da Reciclagem de PET no Brasil** (2012). Acessado em: 11 de junho de 2012. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/>>.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR13230 Simbologia Indicativa de Reciclabilidade e Identificação de Materiais Plásticos**. Rio de Janeiro (1994).
- ACHILAS, D. S.; BIKIARIS, D. N.; KATSOGIANNIS, K. A.; KARAYANNIDIS, G. P. **Chemical Recycling of PET – Hydrolytic Depolymerization**. 3p. Macromolecular Materials and Engineering, vol. 293, nº 8. Greece (2009).
- ADAMS, M. J. **Chemometrics in Analytical Spectroscopy**. The Royal Society of Chemistry Analytical Spectroscopy Monographs, 2ª Ed. Ed. Springer Verlag. Cambridge (1995).
- AL-ABDULRAZZAK, S.; LOFGREN, E. A.; JABARIN, S. A. **End – Group Determination in Poly(Ethylene Terephthalate) by Infrared Spectroscopy**. 174-182p. Polymer International, vol. 51, Issue 2 (2002).
- ALANO, J. A. **Aquecedor Solar Composto de Produtos Descartáveis – Manual de Construção e Instalação**. 36-37p. CELESC. Santa Catarina (2009).
- AL-TAMINI, R. K.; KHALAF, M. N.; SABRI, M.; SABRI, L. **Post Consumer Poly(Ethylene Terephthalate) Depolymerization by Waste of Battery Acid Hydrolysis**. 88-93p. Journal Materials Science, vol. 2, nº 2. Iraq (2011).
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Sistema de Vigilância Sanitária** (2010). Acessado em: 16 de agosto de 2012. Disponível em: <[http:// portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/](http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/)>.
- ARAÚJO, M. C.; SALDANHA, T. C.; GALVÃO, R. K.; YONEYAMA, T.; CHAME, H. C.; VISANI, V. **The Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Spectroscopy Multicomponent Analysis**. 57-65p. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 57, nº 2. João Pessoa, Paraíba (2001).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D5033 – 90**. 307p. Filadélfia (1991).

AWAJA, F.; PAVEL, D. **Recycling of PET**. 1453-1477p. European Polymer Journal, vol. 41, n° 7. Ottawa, Canada (2005).

BADÍA, J. D.; VILAPLANTA, F.; KARLSSON, S.; GREUS, A. R. **Thermal Analysis as a Quality Tool for Assessing the Influence of Thermo-Mechanical Degradation on Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)**. 169-175p. Polymer Testing, vol. 28, n° 2. Valencia, Spain (2009).

BAIULESCU, G. E.; STOICA, A. I. **Green Chemistry – Correlation Between Cause and Effect: A Guest Tutorial**. 3105-3110p. Analytical Letters, vol. 37, n° 15. România (2004).

BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L. **Efeitos da História Térmica nas Propriedades do Polímero PET: Um Experimento para Ensino de Análise Térmica**. 1825-1829p. Química Nova, vol. 34, n° 10. São Paulo (2011).

BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **25 Anos de Quimiometria no Brasil**. 29-30p. Química Nova, vol. 29, n° 6. São Paulo (2006).

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a Pratical Guide**. 1ª Ed. Ed. A John Wiley & Sons. New York (1998).

BLANCO, M.; COELHO, J.; MONTOLIU, I.; ROMERO, L. A. **Orthogonal Signal Correction in Near Infrared Calibration**. 125-132p. Analytica Chimica Acta, vol. 434. (2001).

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 3ª Ed. Ed. A John Wiley & Sons. New York (1980).

BRITO, A. C.; VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y. M.; WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. **Efeito da Adição do PHB na Cristalização do PET a Frio**. 111-116p. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 22, n° 2. São Paulo (2012).

CAETANO, F. V. **Modelagem Empírica Multivariada Aplicada a Dados no Infravermelho Médio para Predições de Propriedades Mecânicas do Poli(Tereftalato de Etileno) – PET**. Dissertação de Mestrado. UFPE. Recife, Pernambuco (2010).

CAETANO, V. F.; VINHAS, G. M.; PIMENTEL, M. F.; SIMÕES, S. S.; ARAÚJO, M. C. **Prediction of Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration**. 3441-3446p. Journal of Applied Polymer Science, vol. 127, n° 5. (2012).

CALLISTER, J.; WILLIAN, D. **Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução**. Ed. LTC 5ª Ed., Rio de Janeiro (2002).

CAMPANELLI, J. R.; KAMAL, M. R.; COOPER, D. G. **A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperatures**. 443-451p. Journal of Applied Polymer Science, vol. 48, n° 3. (1993).

CANEVAROLO, J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. Ed. Artliber, 1ª Ed. São Paulo (2002).

CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. **Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. Ed. Artliber. 2ª ed. São Paulo (2006).

CAPARANGA, A. R.; BASILIA, B. A.; DAGBAY, K. B.; SALVACION, W. L. **Factors Affecting Degradation of Polyethylene Terephthalate (PET) During Pre-flotation Conditioning**. 2425-2428p. School of Chemical Engineering and Chemistry, vol. 29, nº 9. Philippines (2009).

CARVALHO, A. R.; OLIVEIRA, A. R.; OLIVEIRA, M. A. **Hidrólise Básica de PET Pós-consumo para Produção de Ácido Tereftálico por Reciclagem Química**. 35ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo (2012).

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Fichas Técnicas – PET**. (2011). Acessado em: 11 de junho de 2012. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/ft_pet.php>.

CERQUEIRA, E. O.; ANDRADE, J. C.; POPPI, R. J. **Redes Neurais e Suas Aplicações em Calibração Multivariada**. 864-873p. Química Nova, vol. 24, nº 6. São Paulo (2001).

CHENIER; PHILIP, J. **Survey of Industrial Chemistry**. 2ª ed. Topics in Applied Chemistry, Ed. Kluwer Academic. New York (1992).

CONTIJO, F. E.; WERNER, J.; DIAS, A. M. **Aplicação de Logística Reversa de Ciclo Fechado e Tecnologia de Reciclagem para Embalagens de Polietileno Tereftalato (PET)**. 1-10p. VII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. São Paulo (2010).

CONZEN, J. P. **Multivariate Calibration. A Practical Guide for the Method Development in the Analytical Chemistry**. Bruker Optick GmbH 2nd. USA (2006).

CORREIA, P. R.; FERREIRA, M. M. **Reconhecimento de Padrões por Métodos não Supervisionados: Explorando Procedimentos Quimiométricos para Tratamento de Dados Analíticos**. 481p. Química Nova, vol. 30, nº 2. São Paulo (2007).

COSTA, T. H.; FONTANA, J. A.; KOSSAKA, J.; TARASZKIEWICZ, T. **Estudo do Comportamento Mecânico de Alguns Termoplásticos**. Departamento de Engenharia Mecânica/DEMEC. UFPR. Curitiba, PR (1998).

CRUZ, S. A. **Avaliação das Propriedades e Caracterização de Filmes Finos Depositados por Plasma (PECVD) em Embalagens de PET Reciclado**. Tese de Doutorado. UFSCAR. Santa Catarina, Paraná (2005).

CRUZ, S. A.; OLIVEIRA, E. C.; OLIVEIRA, F. C.; GARCIA, P. S.; KANEKO, M. L. **Polímeros Reciclados para Contato com Alimentos**. 340-345p. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, nº 4. São Paulo (2011).

CURTI, P. S.; RUVOLO, A. **Estudo Cinético da Reação Heterogênea de Despolimerização do PET Pós-consumo em Meio Alcalino – Influência da Velocidade de Agitação.** 276-285p. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 4. São Paulo (2006).

CURTI, P. S.; RUVOLO, A. **PET Recycled and Processed from Flakes with Different Amount of Water Uptake: Characterization by DSC, TG, and FTIR-ATR.** 1406-1420p. *Journal Science Materials*, vol. 43. Brazil (2008).

DATYE, K. V.; RAJE, H. M.; SHARMA, N. D. **Poly(Ethylene Terephthalate) Waste and Its Utilisation. A Review.** 117-141p. *Resources and Conservation*, vol. 11, nº 2. Amsterdam (1984).

DE LIRA, L. F. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Monitoramento da Qualidade do Biodiesel e suas Misturas.** Tese de Doutorado, UFPE. Pernambuco (2010).

DE LIRA, L. F.; VASCONCELOS, F. V.; PEREIRA, C. F.; PAIM, A. P.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. **Prediction of Properties of Diesel/Biodiesel Blends by Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration.** 405-409p. *Fuel*, vol. 89, nº 2. Brazil (2010).

DI NEZIO, M. S.; PISTONESI, M. F.; FRAGOSO, W. D.; PONTES, M. J.; GOECOECHEA, H. C.; ARAÚJO, M. C. **Successive Projections Algorithm Improving the Multivariate Simultaneous Direct Spectrometric Determination of Five Phenolic Compounds in Sea Water.** 194-200p. *Microchemical Journal*, vol. 85, nº2 (2007).

DONG, W. W.; ZENG, Z.; AU, D.; CHAN, C.; YANG, D. J.; LI, X. B. **Quality Control of Colla corii Using Near Infrared Spectroscopy and Chemometrics Clustering Techniques.** 152-158p. *Journal of Food and Drug Analysis*, vol. 20, nº 1. Shanghai, China (2012).

DUARTE, L. T.; LINS, V. F.; MARIANO, C.; BRANCO, J. R.; COLLARES, M. P.; GALERY, R. **Recobrimentos de Poli(Tereftalato de Etileno) Depositados em Aço por Aspersão Térmica a Partir de Pós Obtidos em Diferentes Condições de Moagem.** 198-204p. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* vol. 13, nº 3. São Carlos (2003).

EFSA. **European Food Safety Agency** (2010).

FDA – Food and Drug Administration. **Food Ingredients & Packaging.** United States (2010).

FEEMA. **Manual do Meio Ambiente. Nitrogênio Kjeldahl Total (Micro Kjeldahl).** 45p. vol. 2 (1983).

FERREIRA, M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. **Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial.** 724-731p. *Química Nova*, vol. 22, nº 5. São Paulo (1999).

- FONSECA, R. L.; INGUNZA, I. D.; RIVAS, R.; ARNAIZ, S.; ORTIZ, J. I. **Chemical Recycling of Post Consumer PET Wastes by Glycolysis in the Presence of Metal Salts.** 1022-1028p. Polymer Degradation and Stability, vol. 95, n° 6. Spain (2010).
- FORINA, M.; LANTERI, S.; CASALI, M.; OLIVEROS, M. C. **Stepwise Orthogonalization of Predictors in Classification and Regression Techniques: an “Old” Technique Revisited.** 252-261p. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 87, n° 2. (2007).
- FREIRE, M. T.; REYES, F. G.; CASTLE, L. **Estabilidade Térmica de Embalagens de Poli(Tereftalato de Etileno) – PET: Determinação de Oligômeros.** 46-53p. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.8, n° 1. São Paulo (1998).
- GALVÃO, R. K.; ARAÚJO, M. C.; SILVA, E. C.; JOSÉ, G. E.; SOARES, S. F.; PAIVA, H. M. **Cross Validation for the Selection of Spectral Variables Using the Successive Projections Algorithm.** 1580p. Journal of Brazilian Chemical Society, vol. 18, n° 8. (2007).
- GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. **Partial Least Square Regression: A Tutorial.** 1-17p. Analytica Chimica Acta, vol. 185. USA (1986).
- GIOVANNINI, F.; KRUGLIANSKAS, I. **Fatores Críticos de Sucesso para Criação de um Processo Inovador Sustentável de Reciclagem: um Estudo de Caso.** 943p. FEA/USP, vol.12, n° 4. Curitiba, Paraná (2008).
- GONTIJO, F. E.; DIAS, A. M.; WERNER, J. **A Logística Reversa de Ciclo Fechado para Embalagens de PET.** 2-16p. VI Congresso de Excelência em Gestão. Niterói, Rio de Janeiro (2010).
- HAN, I. S.; KIM, M.; LEE C. H.; CHA, W.; HAM, B. K.; JEONG, J. H. **Application of Partial Least Squares Methods to a Terephthalic Acid Manufacturing Process for Product Quality Control.** 977-984p. Korean Journal Chemical, vol. 20, n° 6. (2003).
- HARRIS, D. C.; **Análise Química Quantitativa.** 3ª Ed. Ed. Livros Técnicos Científicos-LTC. Rio de Janeiro (2008).
- HAWKINS, D. M. **Identification of Outliers.** 198p. Biometrical Journal, vol. 29, n° 2. London (1980).
- HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. **The Thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis – Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** 1835-1847p. Polymer, vol. 43, n° 6. UK (2002).
- HOLLER, J. F.; SKOOG, D.; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental.** 2ª Ed. Ed. Bookman. Porto Alegre, Rio Grande do Sul (2009).
- HONORATO, F. A.; BARROS, N. B.; MARTINS, M. N.; GALVÃO, R. K.; PIMENTEL, M. F. **Transferência de Calibração em Métodos Multivariados.** 1301p. Química Nova, vol. 30, n° 5. São Paulo (2007).

JANKAUSKAITE, V.; MACIJAUSKAS, G.; LYGAITIS, R. **Polyethylene Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: A Review**. 1392-1320p. Materials Science, vol. 14, n° 2. Kaunas, Lithuania (2008).

JOHNSON, D. E. **Applied Multivariate Methods for Data Analysis**. 1ª Ed. New York (1998).

JÚNIOR, A. B. **Produção do Poli(Tereftalato de Etileno) Modificado com Glicerol e Derivados**. Tese de Mestrado. COPPE-UFRJ. Rio de Janeiro (2010).

KANG, D. H.; AURAS, R.; VORST, K.; SINGH, J. **An Exploratory Model for Prediction Post Consumer Recycled PET Content in PET Sheets**. 60-68p. Polymer Testing, vol. 30, n° 1. San Louis, United States (2010).

KARAYANNIDIS, G. P.; ACHILIAS, D. S. **Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate)**. 128-146p. Macromolecular Materials and Engineering, vol. 292, n° 2 (2007).

KHANNA, Y. P.; KUHN, W. P. **Journal Polymer Science Part B**. 2195-2389p. Journal of Polymer Physics, vol. 35, n° 14 (1997).

KONKOL, L. M.; CROSS, R. F.; HARDING, I. H.; KOSIOR, E. **Contaminants and levels of occurrence in washed and shredded poly(ethylene terephthalate) from curbside collection. II: Validation of extraction procedures, particle size sampling and crystallinity**. 972p. Food Addict Contaminat, Vol. 20, n° 10. Swinburne University of Technology. Vitória, Austrália (2003).

LEARDI, R.; **Genetic Algorithms in Chemometrics and Chemistry: a Review**. 559-569p. Journal of Chemometrics, vol. 15, n° 7. (2001).

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. **Reciclagem de PET Advindo de Garrafas de Refrigerante Pós Consumo**. 68-75p. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 9, n° 2. São Paulo (1998).

MANCINI, S.; ZANIN, M. **Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós Consumo**. 34-40p. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, n° 1. São Paulo (2002).

MANDOKI, J. W. **US Patent. Pp.4, 605,762** (1986).

MANO, E. B.; **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 218p. Ed. Edgard Blucher Ltd, 2ª Ed. São Paulo (1991).

MINGOTI, S. A. **Análise de Dados Através de Métodos de Estatística Multivariada – Uma Abordagem Aplicada**. 1ª Ed. Ed. Didatica UFMG. Belo Horizonte, Minas Gerais (2007).

- NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **A User Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification**. 571-572p. Journal of Chemometrics – Book review, vol. 17, n° 10. (2002).
- NIKLES, D. E.; FARAHAT, M. S. **New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: Review**. 13-30p. Macromolecular Materials Engineering, vol. 290, n° 1. (2005).
- NØRGAARD, L.; SAUDLAND, A.; WAGNER, J.; NIELSEN, J. P.; MUNCK, L.; ENGELSEN, S. B. **Interval Partial Least Squares Regression (i-PLS): a Comparative Chemometric Study with a Example from Near Infrared Spectroscopy**. 413p. Applied Spectroscopy, vol. 54, n° 3. (2000).
- OLIVEIRA, I. K. **Aplicações de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade do Biodiesel e Mistura Biodiesel/Diesel**. 1-99p. Dissertação de Mestrado, UNICAMP. São Paulo (2008).
- OROMIEHIE, A.; MAMIZADEH, A. **Recycling PET Beverage Bottles and Improving Properties**. 728-732p. Polymer International, vol. 53, n° 6 (2004).
- PASQUINI, C. **Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Pratical Aspects and Analytical Applications**. 198p. Journal Brazilian Chemical Society, vol. 14, n° 2. São Paulo (2003).
- PATTERSON, D.; WARD, I. M. **The Assigment of the Carbonyl and Hidroxyl Absorptions in the Infrared Spectrum of Polyethylene Terephthalate**. 291-294p. Transaction of the Faraday Society, vol. 57. (1957).
- PEARSON, K. **On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space**. 559-572p. Philosophical Magasine, vol. 2, n° 6 (1901).
- PERALTA-ZAMORA, P.; CORNEJO-PONCE, L.; NAGATA, N.; POPPI, R. J. **Alternativas Quimiométricas para a Resolução de Problemas Analíticos Clássicos. Determinação Espectrofotométrica de Misturas de Zircônio e Háfinio**. 469p. Química Nova, vol. 20. São Paulo (1997).
- PNRS. **Política Nacional de Resíduos Sólidos, lei n° 12.305 de 2 de agosto de 2010**. Presidência da Republica. 1-164p. (2010).
- PONTES, M. J. **Algoritmo das Projeções Sucessivas para Seleção de Variáveis Espectrais em Problemas de Classificação**. 144p. Tese de Doutorado, UFPB. João Pessoa (2009).
- RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. **Estudo da Cristalização a Frio do Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) para Produção de Embalagens**. 1-9p. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 3, n° 2. Campina Grande, Paraíba (2008).

ROMÃO, W.; DE PAOLI, M. A. **Metodologia para Detectar a Presença do PET Reciclado em Embalagens PET para Alimentos**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. Campinas, São Paulo (2009).

ROMÃO, W.; FRANCO, M. F.; BUENO, M. I.; DE PAOLI, M. A. **Distinguishing Between Virgin and Post Consumption Bottle-Grade Poly(Ethylene Terephthalate) Using Thermal Properties**. 879-885p. Polymer Testing OCT vol. 29 n° 7. Campinas, São Paulo (2010).

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.; DE PAOLI, M. **Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem**. 121-132p. Polímeros: Ciência e Tecnologia vol. 19, n° 2. Campinas, São Paulo (2009).

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. **Análise Multivariada Aplicada na Identificação de Fármacos Antidepressivos, Parte II: Análise por Componentes Principais (PCA) e o Método de Classificação SIMCA**. 123-148p. Brazilian Journal of Pharmaceutical Science, vol. 40, n° 3 (2004).

SANCHES, F. A. **Desenvolvimento de uma Metodologia para o Controle de Qualidade de Medicamento Injetável, sem Violação da Ampola, Usando Espectrometria NIR e Técnicas Quimiométricas**. 1-88p. Dissertação de Mestrado, UFPB. João Pessoa, Paraíba (2009).

SANTOS, A. C.; SILVA, L. G. **Reciclagem de PET Pós-Consumo e Estudo do Efeito da Radiação Ionizante em suas Propriedades**. 11848-11858p. 18° CBECiMat, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleres – IPEN – CENEN/SP. Porto de Galinhas, Pernambuco (2008)

SCHERIS, J. **Polymer Recycling: Science, Technology and Applications**. 1ª Ed. Ed. Wiley John & Sons, Series in Polymer Science (1998).

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T.; VALARINI, P. J. **Avaliação do Uso de Métodos Quimiométricos em Análise de Solos**. 547-556p. Química Nova, vol. 23, n° 4. São Paulo (2000).

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Ed. Bookman. Porto Alegre, Rio Grande do Sul (2002).

SOFRI, F. L. **Influência do Negro de Fumo na Absorção da Radiação na Região do Infravermelho para o Reaquecimento do Copolímero de Poli(tereftalato de etileno)-PET**. Dissertação de Mestrado. UFSCAR. São Carlos (2005).

SPASESKA, D.; CIVKAROSKA, M. **Alkaline Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from the Post Consumer Soft-Drink Bottles**. 379-384p. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy vol. 45 n° 4. Republic of Macedonia (2010).

SPINACE, M. A.; DE PAOLI, M. A. **A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros**. 65-72p. Química Nova, vol. 28, nº 1. São Paulo (2005).

SPINACE, M. A.; LUCATO, M. U.; FERRÃO, M. F.; DAVANZO, C. U.; DE PAOLI, M. A. **Determination of Intrinsic Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Method**. 643-649p. Talanta, vol. 69, nº 3. Campinas, São Paulo (2006).

STATSOFT, I. **Statistica – Data Analysis Software System**. Version 8.0 (2008).

TASSIO, F. L. **Avaliação da Viabilidade de Reintegração de Resíduos de PET Pós Consumo ao Meio Produtivo**. 126-129p. Tese de Doutorado, USP. São Carlos, São Paulo (2009).

TEIXEIRA, M. F. **Construção de um Modelo de Calibração e Predição para o PHB usando Espectroscopia MIR e Técnicas Quimiométricas**. Dissertação de Monografia, UFPE. Recife, Pernambuco (2010).

TEÓFILO, E. T.; MELO, R. N.; SILVA, S. M.; RABELLO, M. S. **Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes Químicos**. 202-211p. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 3. Campina Grande, Paraíba (2009).

TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. **Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Before and After Injection Molding**. 2075-2080p. European Polymer Journal vol. 36. França (2000).

VAN UUM, M. P.; LAMMERS, H.; DEKLEIJN, J. P. **Process Analysis: Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Measured by Near Infrared Spectroscopy, 2. At-line Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Melt**. 2029-2034p. Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 196, nº 6. (1995).

VASCONCELOS, F. V. **Uso da Região Espectral de Sobretons para Determinação do Teor de Biodiesel e Classificação de Misturas Diesel/Biodiesel Adulteras com Óleo Vegetal**. Dissertação de Mestrado, UFPB. João Pessoa, Paraíba (2011).

VINES, S. K. **Simple Principal Components – Applied Statistics**. 441-451p. Applied Statistics. Journal of the Royal Statistical Society: Series C vol. 49, nº 4 (2000).

XI, G.; LU, M.; SUN, C. **Study on Depolymerization of Waste Polyethylene Terephthalate into Monomer of Bis(2-Hydroxyethyl terephthalate)**. 117-120p. Polymer Degradation and Stability, vol. 87, nº 1. China (2005).

ZEUS, TECHNICAL NEWSLETTER, **Focus on PET**. 2p. Industrial Products (2010).

ZHANG, H.; RANKIN, A.; WARD, I. M. **Determination of the End-Group Concentration and Molecular Weight of Poly(Ethylene Naphthalene – 2,6 – dicarboxylate) Using Infrared Spectroscopy**. 1079-1085p. Polymer, vol. 37, nº 7 (1996).

ANAIS DE EVENTOS

- TEIXEIRA, M. F. H. B. I.; VINHAS, G. M.; CAETANO, V. F.; PIMENTEL, M. F.
Construction of models for multivariate empirical estimated properties of poly(ethylene terephthalate)-PET recycled involving the effects caused by your degradation. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference, 30, 2012, **Anais**, Rio de Janeiro, 2012.

APÊNDICE

Tabela 18. Degradação Obtida pela Variação de Massa dos Filmes em Meio Ácido.

H ₂ SO ₄ (8 molL ⁻¹)				
Tempo (h)	Massa (g)		Média (g)	% Degradação
	Amostra 1	Amostra 2		
0	2,7891	2,9134	2,8513	0,00
1	2,8975	2,7425	2,8200	1,10
2	2,7269	2,8321	2,7795	2,52
3	2,5702	2,8297	2,6999	5,31
4	2,8272	2,4882	2,6577	6,79

Tabela 19. Degradação Obtida pela Variação de Massa dos Filmes em Meio Básico.

NaOH (8 molL ⁻¹)				
Tempo (h)	Massa (g)		Média (g)	% Degradação
	Amostra 1	Amostra 2		
0	3,0274	2,6596	2,8435	0,00
1	2,7222	2,8545	2,7884	1,94
2	2,8397	2,4650	2,6524	6,72
3	2,2462	2,7896	2,5179	11,45
4	2,6889	1,6691	2,1790	23,37

Tabela 20. Ensaio Mecânico dos Filmes não Degradados.

Amostra	Resistência na Ruptura (N)	Deformação Específica (%)
1	513,5	67,77
2	496,4	86,6
3	492,4	81,89
4	503,2	69,66
5	498,7	74,36
6	513,3	65,89
7	503,7	76,25
8	515,2	68,72
9	497,1	81,89
10	513,9	64,01
11	512,9	66,83
12	515,4	75,3
13	493,2	62,13
14	504	79,07
15	507,8	65,89
Média	504,74	72,41
Desv Pad	8,59	7,499

Tabela 21. Resistência Mecânica dos Filmes em H_2SO_4 e NaOH .

Tempo (Horas)	Amostra	Resistência (N)	
		H_2SO_4 (8 mol.L ⁻¹)	NaOH (8 mol.L ⁻¹)
0	1	509,6	515,9
	2	515,8	510,1
1	1	513,4	506,2
	2	505,7	504,0
2	1	508,1	498,7
	2	498,6	483,9
3	1	489,3	465,3
	2	501,2	474,8
4	1	497,4	408,6
	2	499,5	415,2
Média	-	503,9	478,3
Desvio Padrão	-	8,1	38
Mínimo	-	489,3	408,6
Máximo	-	515,8	515,9

Tabela 22. Sequência de Execução do Planejamento Fatorial 2³.

Ensaio	Ordem de Execução
1	4°
2	1°
3	5°
4	11°
5	2°
6	12°
7	8°
8	9°
1'	13°
2'	14°
3'	3°
4'	10°
5'	15°
6'	16°
7'	7°
8'	6°

Tabela 23. Resistência Mecânica dos Filmes de PET reciclado sob Degradação.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Amostra</i>	<i>Módulo Elástico (Mpa)</i>	<i>Deformação (mm)</i>	<i>Força Máxima (N)</i>
1	1	112,7	1,1253	500,0
	2	110,1	2,0894	498,9
2	1	113,1	1,5678	479,4
	2	117,5	1,2658	480,2
3	1	103,9	2,7364	461,7
	2	112,9	4,0877	459,4
4	1	104,0	1,3890	441,3
	2	115,3	2,1243	427,5
	3	109,4	3,8002	429,8
	4	108,5	1,1479	438,1
5	1	111,2	5,7013	409,2
	2	110,1	2,6821	421,3
	3	105,8	3,4578	407,8
	4	112,3	3,1553	420,5
	5	107,6	1,8721	398,0
6	1	109,0	3,9634	385,4
	2	101,5	2,1896	379,7
	3	105,1	1,1252	375,0
	4	106,4	5,8150	380,0
	5	108,8	2,9032	379,8
7	1	102,4	4,3214	357,0
	2	102,7	1,8547	367,5
	3	98,3	1,1255	343,2
	4	105,1	3,6589	361,2
	5	97,8	1,4628	358,6
8	1	99,8	2,2064	360,5
	2	102,4	3,7358	348,8
	3	95,7	1,2314	359,2
	4	98,7	1,8462	340,1
	5	103,2	4,3265	338,7
9	1	91,7	5,7845	329,5
	2	99,3	3,1257	339,1
	3	103,8	2,5296	333,9
	4	91,9	1,1837	320,0
	5	107,5	4,9137	319,4
12	1	79,7	1,5263	306,1
	2	96,4	2,3846	343,7
	3	99,4	1,3097	288,5
16	1	95,5	3,6245	286,1
	2	97,1	2,3651	265,3
	3	93,4	4,3325	255,4
20	1	85,0	3,5560	250,5
	2	88,1	1,1254	252,0
	3	89,2	2,3040	239,3

Tabela 24. Seleção das 57 Amostras com o Algoritmo SPXY.

Amostras de Calibração
1, 3, 5, 8, 10, 13-14, 16, 18-20, 22, 24-25, 27-31, 33-34, 36-37, 39-40, 42, 44-45, 47, 49, 51, 53-54, 56-57
Amostras de Previsão
2, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 15, 17, 21, 23, 26, 32, 35, 38, 41, 43, 46, 48, 50, 52, 55